

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 dicembre 1906.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Calori specifici dei liquidi che si solidificano a temperature molto basse.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI.

Fisica. — *Relazione fra la pressione osmotica e la tensione superficiale.* Nota del Corrisp. A. BATTELLI e A. STEFANINI.

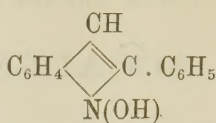
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra l'ossifenilindolo.* Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. F. ANGELICO.

In una Nota pubblicata due anni or sono in questi Rendiconti ⁽¹⁾ abbiamo accennato brevemente ad alcune esperienze che eseguimmo allo scopo di portare un nuovo contributo allo studio da noi intrapreso sopra alcuni derivati azotati dell'indolo e del pirrolo. Stabilito in modo rigoroso il comportamento di queste sostanze rispetto agli eteri degli acidi nitroso e nitrico, in presenza di alcoolato sodico o di sodio metallico, estendemmo le nostre ricerche agli ossiderivati e precisamente a quei composti nei quali l'atomo di idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. Il numero di queste sostanze è ancora scarso e talune sono anche di lunga e costosa preparazione;

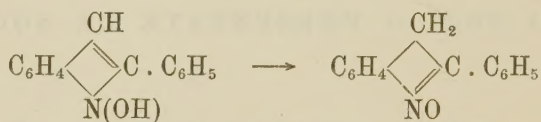
(1) 1904, vol. XIII, 1° sem., pag. 255.

e perciò noi demmo, per ora, la preferenza all'ossifenilindolo, al quale secondo le esperienze di E. Fischer ⁽¹⁾ e nostre, con tutta probabilità spetta la struttura:



Come tale fornisce facilmente un derivato benzoico e per trattamento con ioduro di etile, in presenza di etilato sodico dà un olio, senza dubbio l'etere etilico, che per riscaldamento con alcool a 160° viene ridotto a fenilindolo. Come si vedrà più avanti, l'alcool reagisce da riducente anche sopra altre sostanze appartenenti a questo gruppo.

Rispetto ai nitriti alcoolici, il nitrosofenilindolo si comporta come gli ordinari indoli e perciò è necessario ammettere che in questo caso reagisca secondo la forma tautomera:



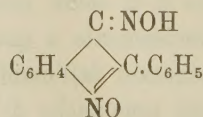
Benzoilderivato dell'ossifenilindolo. — Alla soluzione di gr. 1,5 di ossifenilindolo in piridina si aggiungono 3 gr. di cloruro di benzoile. L'indomani, per aggiunta di acqua, si separò una sostanza oleosa che lavata con acqua, dopo qualche tempo si rapprese in una massa cristallina. Purificata dall'alcool, si ottenne in cristalli bianchi che all'aria si colorano lievemente in roseo e che fondono a 100°.

Gr. 0,1698 di sostanza fornirono c. c. 6,8 di azoto a 22° ed a 749 mm. (corretta)

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$
N	4,57	4,47

Nitrosoossifenilindolo. — Alla soluzione alcoolica d'un atomo di sodio si aggiunse una molecola di ossifenilindolo e successivamente, raffreddando, una molecola di nitrito di amile. Il liquido assume tosto una colorazione rosso-bruna intensa e se la soluzione è abbastanza concentrata, si separa una massa cristallina aranciata, che è costituita dal sale sodico del nitrosoossifenilindolo:



(1) Berliner Berichte XXVIII, 586.

Dopo una notte di riposo, per aggiunta di acqua, si ottiene una soluzione intensamente colorata in bruno, dalla quale per azione di anidride carbonica o dell'acido acetico, si separa una polvere gialla costituita dal nitrosoderivato libero.

Raccolto su filtro, lavato con acqua e sciolto in alcool bollente, per raffreddamento si ha in pagliette splendenti di color giallo aranciato, che fondono con decomposizione a 240°. Alla stessa sostanza si perviene anche operando in soluzione acida (nitrito sodico ed acido acetico), ma in tal modo si ottiene un prodotto meno puro.

I gr. 0,2474 di sostanza fornirono gr. 0,6442 di CO_2 e gr. 0,1022 di H_2O .

II gr. 0,1346 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 16° e 735 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
	I	II	
C	71,01	—	70,59
H	4,59	—	4,20
N	—	11,87	11,77

Il prodotto fornisce con tutta facilità i derivati acetilico, benzoilico ed etilico.

Acetilderivato. — Un grammo di nitrosoossifenilindolo venne sciolto a caldo in anidride acetica ed il liquido trattato con carbonato sodico fino a reazione alcalina. Si ottenne così un prodotto che dall'alcool si separa in aghetti gialli che fondono a 140°. Bollito con potassa caustica fornisce aldeide benzoica.

Gr. 0,1666 di sostanza diedero c. c. 14,3 di azoto a 15° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
N	10,19	10,00

Benzoilderivato. — La soluzione del nitrosocomposto in idrato sodico venne trattata, nel solito modo, con cloruro di benzoile. Si separa una massa fioccosa, di colore aranciato, che purificata dall'alcool si presenta in aghi sottilissimi e di un bel color rosso. Fonde a 163° con decomposizione.

Gr. 0,1792 diedero c. c. 12,5 di azoto a 15° con e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
N	8,09	8,18

Etere etilico. — La soluzione alcoolica di gr. 0,2 di sodio e gr. 2,1 di nitrosoossifenilindolo venne trattata con gr. 1,6 di ioduro di etile e bollita a ricadere fino a reazione acida.

Distillato l'alcool, il residuo venne addizionato di acqua e la massa rosso-bruna che si è separata venne lavata dapprima con soluzione diluita di soda caustica e quindi purificata da etere petrolico bollente. Si ottiene così in cristalli aranciati che fondono a 96°.

Gr. 0,1568 di sostanza forniscono c. c. 14,5 di azoto a 16° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_3$
N	10,70	10,52

Come si è prima accennato, per lo stesso trattamento, l'ossifenilindolo fornisce dapprima un olio, che senza dubbio rappresenta l'etere etilico, che per successivo riscaldamento con alcool assoluto a 160° viene ridotto a fenilindolo.

Gr. 0,1688 di sostanza diedero c. c. 10,7 di azoto a 21° e 719 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}N$
N	7,25	7,25

Riduzione del nitrosoossifenilindolo. — È caratteristica per il nitrosoossifenilindolo la facilità con la quale, sottoposto all'azione di moderati riducenti, perde un atomo di ossigeno per trasformarsi nell'ordinario nitrosofenilindolo.

Riduzione con alcool. — Grammi 2 di nitrosoossifenilindolo sospesi in alcool assoluto, vennero riscaldati in tubo chiuso per tre ore alla temperatura di 160°. Dopo raffreddamento si distilla l'alcool, che contiene aldeide acetica ed il residuo venne sciolto in potassa, bollito con carbone animale e precipitato con acido acetico. Si ottenne una polvere gialla che lavata con acqua e con alcool si mostrò identica al nitrosofenilindolo.

Gr. 0,1634 di sostanza diedero c. c. 17,7 di azoto a 21° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,44	12,61

Riduzione con idrossilammina. — Alla soluzione in soda caustica di gr. 2 di nitrosoossifenilindolo si aggiungono gr. 5 di cloridrato di idrossilammina ed il liquido limpido venne riscaldato all'ebollizione per circa sei ore. Venne in seguito precipitato con anidride carbonica e lavato il prodotto con acqua ed alcool. Fonde a 259° ed all'analisi si mostrò nitrosofenilindolo puro.

Gr. 0,1551 di sostanza diedero c. c. 16,8 di azoto a 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,70	12,61

Riduzione con idrazina. — Si operò come nel caso precedente, solamente invece di cloridrato di idrossilammina si impiegò solfato di idrazina. Anche in questo modo si arriva all'identico nitrosofenilindolo.

Gr. 0,1216 di sostanza fornirono c. c. 13,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,50	12,61

I riducenti più energici tolgono invece alla sostanza tutto l'ossigeno e la trasformano nel β -amminofenilindolo di E. Fischer; ciò dimostra che anche in questo caso il gruppo nitroso si trovava in posizione β .

Riduzione con zinco ed acido acetico. — Si disciolsero gr. 0,5 del nitrosoossifenilindolo in un miscuglio di alcool ed acido acetico e si aggiunse poco per volta polvere di zinco. Versando in acqua il liquido violetto, che presenta intensa fluorescenza azzurra, si separa una polvere cristallina che purificata dal benzolo fonde a 180° con decomposizione. È amminofenilindolo.

Gr. 0,1233 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 15° e 748 mm.

In 100 parti:

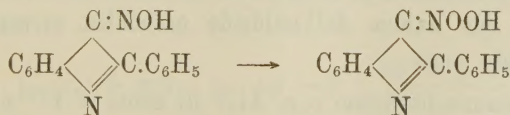
	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2$
N	13,15	13,46

Allo stesso prodotto si arriva anche riducendo nell'identico modo l'etere etilico del nitrosoossifenilindolo.

Riduzione con zinco e cloruro ammonico. — Alla soluzione alcoolica e bollente del nitrosoossifenilindolo si aggiunse una piccola quantità di cloruro ammonico e successivamente poco per volta polvere di zinco. Il liquido prima giallo divenne verdastro e finalmente incolore. Separato per filtrazione lo zinco in eccesso si versa in acqua ed il prodotto, purificato nel solito modo, si riconobbe per amminofenilindolo. Venne caratterizzato trasformandolo nel diazocomposto da noi precedentemente descritto.

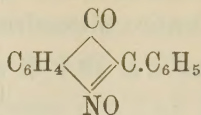
La soluzione ammoniacale del nitrosoossifenilindolo bollita a ricadere con solfuro ammonico fornisce del pari l'identico amminofenilindolo.

Ossidazione del nitrosoossifenilindolo. — Come abbiamo riferito in alcune precedenti comunicazioni, il nitrosofenilindolo per azione degli agenti ossidanti, facilmente si trasforma nel corrispondente nitroderivato:



Sottoposto invece allo stesso trattamento, il nitrosoossifenilindolo perde un atomo di azoto, per dare un prodotto, i cui caratteri rassomigliano molto a

quelli degli ordinari chinoni, ed al quale con grande probabilità spetta la struttura:



Alla soluzione bollente di 5 grammi di nitrosoosifenilindolo in acido acetico si aggiungono poco per volta grammi 1,5 di acido cromico. Si continua a bollire per circa un quarto d'ora.

Il liquido, che prima era giallo, mentre si sviluppano vapori rossi, andò acquistando una tinta rosso-bruna; versato in acqua si separarono fiocchi colorati in rosso intenso. Il prodotto venne raccolto su filtro, lavato con acqua, con soluzione diluitissima di potassa caustica e quindi di nuovo con acqua. Ricristallizzato dall'alcool bollente si ottenne in laminette splendide, colorate in rosso che fondono a 186°.

Gr. 0,2352 di sostanza diedero c. c. 7,5 di azoto a 16° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NO}_2$
N	6,46	6,28

Il nuovo composto, come si è detto, è colorato in scarlatto e la sua polvere rassomiglia al cinabro; è volatile, sublima in pagliette, viene trasportato dai vapori di benzolo, alcool, ecc., irrita fortemente le mucose, viene facilmente ridotto, e reagisce con l'idrossilammina. Come si vede, *possiede tutti i caratteri dei chinoni*. La formola proposta giustifica l'interessante comportamento di questa sostanza, la quale rappresenterebbe un chinone nel quale uno dei due gruppi



è stato rimpiazzato dal residuo



Azione dell'idrossilammina. — Il nuovo composto per azione di questo reattivo fornisce il nitrosofenilindolo; ciò dimostra che il carbonile dà l'ossima e che il residuo NO viene ridotto ad immينو. Grammi due del prodotto sciolti in alcool vennero riscaldati a ricadere per circa un'ora con eccesso di cloridrato di idrossilammina, in presenza di potassa alcoolica. Dal liquido diluito con acqua, per azione dell'anidride carbonica, si separa il nitrosofenilindolo allo stato puro.

Gr. 0,0999 di sostanza fornirono c. c. 11,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N	12,85	12,61

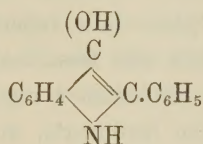
Riduzione con zinco ed acido acetico. — Il prodotto chinonico venne sciolto in alcool e sottoposto all'azione riducente della polvere di zinco in presenza di acido acetico, curando di raffreddare con ghiaccio. Il liquido venne in seguito versato in acqua, che determinò la separazione di una sostanza che raccolta su filtro, lavata con acqua, e purificata dal benzolo, si presenta in aghetti verdognoli. Fonde a 225°; colora in rosso una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico e perciò bisogna ammettere che contenga ancora inalterato il nucleo indolico.

Gr. 0,0762 di sostanza diedero c. c. 4,5 di azoto alla temperatura di 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}NO$
N	6,89	6,69

È molto probabile che la sostanza sia il β -ossifenilindolo



ma la mancanza di prodotto non ci permise di sottoporla ad uno studio ulteriore.

Fisica matematica. — *Nuove osservazioni sul problema dell'induzione magnetica.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

In un recente lavoro ⁽¹⁾, noi abbiamo esposto un metodo per risolvere il problema dell'induzione magnetica in casi abbastanza generali; e siamo pervenuti a esprimere la soluzione con una serie convergente.

Nella presente Nota, che può dirsi condotta sugli stessi concetti ai quali quel lavoro s'informa, noi giungeremo ad una serie che converge *più rapidamente* dell'altra, e mostreremo, nel procedimento destinato a giungervi, un artificio, che non è soltanto limitato al caso nel quale qui lo applichiamo.

Il nostro problema consiste nel trovare una soluzione comune alle due equazioni indefinite

$$(1) \quad W(x_0, y_0, z_0) + \varphi(x_0, y_0, z_0) - k \int \frac{d\varphi(x, y, z)}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 0,$$

$$(2) \quad A_2 \varphi(x_0, y_0, z_0) = 0,$$

⁽¹⁾ *Sull'induzione magnetica.* Rend. dei Lincei, 2° sem. 1906.

valide in un campo S , di contorno σ . Circa il campo S faremo alcune restrizioni. Intanto avvertiamo che il punto x_0, y_0, z_0 è un polo assunto ad arbitrio nel campo S , poi ancora che il punto x, y, z percorre il contorno σ , e dista r dal polo. L'integrale in $d\sigma$, elemento di σ che intornia il punto x, y, z , è esteso a tutto σ . La funzione W è una funzione nota, e la funzione φ si vuole invece determinare: nella sua determinazione consiste la risoluzione del nostro problema. La lettera k denota una costante *positiva*, e ciò corrisponde al caso dei corpi *magnetici*; per la validità del precedente metodo e di questo, tale ipotesi non sarebbe strettamente necessaria. Le restrizioni che si fanno circa il campo S non sono molto notevoli, ma sono tuttavia alquanto maggiori di quelle che ammettevamo nel precedente lavoro. Qui ammettiamo che esista un numero R , tale che una sfera di raggio fisso R , disposta in modo da essere tangente al contorno σ , in un arbitrario punto, da opportuna banda, contenga sempre nel suo interno tutto il campo S . Tale campo dovrà essere *chiuso e convesso*: il precedente metodo era, invece, valido anche se alcuni pezzi della superficie σ appartenessero a superficie rigate, purchè la curvatura non fosse mai negativa ⁽¹⁾.

La soluzione φ che noi cerchiamo è regolare in S , e supponiamo che possa determinarsi, più o meno facilmente, un numero Φ , tale da non essere mai superato dai valori di $|\varphi|$ sul contorno σ .

Noi abbiamo veduto, nel precedente lavoro sullo stesso tema, che un procedimento semplicissimo lascia dedurre da (1) e da (2) l'equazione

$$(3) \quad \varphi(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma.$$

Ora noi *supponiamo che esista almeno una soluzione comune alle due equazioni (1) e (2)*, e metteremo sotto forma esplicita (sviluppo in serie convergente) una funzione φ , avente la qualità di essere *un'arbitraria soluzione della (3)*. Con ciò verremo *ad un determinato sviluppo*, e conchiuderemo che *è unica la soluzione della (3)*. Ma tutte le soluzioni comuni alle due equazioni (1) e (2) si trovano certamente fra quelle di un'equazione che ne è conseguenza, dunque rimarrà stabilito che unica è la soluzione, supposta esistente, delle due equazioni simultanee (1) e (2). Questo era anche il concetto che ci guidava nel precedente metodo: qui, per chiarezza, lo abbiamo esposto con queste poche parole.

Staccandoci ormai dal precedente lavoro, trasformeremo l'equazione (3), e scriveremo, invece della (3), l'equazione

$$(4) \quad \varphi = C - \frac{W}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) \varphi d\sigma,$$

⁽¹⁾ Restrizioni analoghe a quelle che si fanno nella presente Nota si fanno anche nel mio lavoro *Sull'integrazione della Δ_2 in un campo chiuso e convesso*. Rend. Circ. matem. di Palermo, 1906.

la quale se ne ricava aggiungendo e togliendo la costante (non nota)

$$(5) \quad C = \frac{k}{4\pi k + 1} \int \frac{q}{4R^2} d\sigma.$$

La grandezza costante R si assume, per vantaggio della pratica, più piccola che sia possibile, compatibilmente colla forma di σ .

Intanto l'espressione

$$\left(\frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma$$

è la differenza di due *angoli visuali* elementari, uno secondo il quale si vede $d\sigma$ dal polo x_0, y_0, z_0 (interno, come ogni altro punto di S , alla sfera di raggio R , tangente in $d\sigma$), l'altro secondo il quale si vede $d\sigma$ dal punto che, su questa sfera, è diametralmente opposto a $d\sigma$. Questa differenza, dunque, *non è mai negativa*. Ma la relazione, valida per un arbitrario polo x_0, y_0, z_0 , interno a S o anche assunto sul contorno di S ,

$$\int \frac{d}{dn} \frac{1}{r} d\sigma \leq 4\pi,$$

insieme coll'altra

$$\int \frac{d\sigma}{4R^2} = \frac{\sigma}{4R^2},$$

dove σ denota l'area del contorno, lascia scrivere

$$\int \left(\frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma = 4\pi\alpha_1, \quad \left| \int \left(\frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{4R^2} \right) q d\sigma \right| \leq 4\pi\Phi\alpha_1,$$

dove α , denota un numero positivo < 1 . Se ancora poniamo

$$\alpha = \frac{k}{4\pi k + 1} \int \left(\frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma,$$

questa grandezza positiva α risulta minore di α_1 ; e anche molto minore, generalmente, di quella che figurava nella precedente Nota inserita nei Rendiconti di quest'illustre Accademia. In ciò consiste il privilegio del presente metodo.

Ormai basta tener presente quella Nota per vedere che la soluzione φ della (4) si esprime colla serie convergente

$$(6) \left\{ \begin{aligned} \varphi = & C - \frac{W}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \left(C - \frac{W}{4\pi k + 1} \right) \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \\ & + \left(\frac{k}{4\pi k + 1} \right)^2 \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \int \left(C - \frac{W}{4\pi k + 1} \right) \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \\ & + \left(\frac{k}{4\pi k + 1} \right)^3 \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \times \\ & \times \int \left(C - \frac{W}{4\pi k + 1} \right) \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma \\ & + \dots \end{aligned} \right.$$

Rimane da determinarsi la costante

$$C(1 + \alpha + \alpha^2 + \dots) = C \frac{1}{1 - \alpha}.$$

Basta fare, per determinarla, un ragionamento molto semplice. Si ponga

$$(7) \quad \varphi(x_0, y_0, z_0) = F(x_0, y_0, z_0) + C \frac{1}{1 - \alpha}.$$

Con ciò F è la funzione, tutta nota, che si ottiene annullando C nel secondo membro di (6). Se paragoniamo (7) con (5), otteniamo

$$\frac{4\pi k + 1}{k} C = \frac{1}{4R^2} \int F(x, y, z) d\sigma + \frac{1}{4R^2} \int C \frac{1}{1 - \alpha} d\sigma,$$

o anche

$$\frac{4\pi k + 1}{k} C = \frac{1}{4R^2} \int F(x, y, z) d\sigma + \frac{C\sigma}{4R^2(1 - \alpha)}.$$

Quest'equazione di primo grado determina la costante C . Con ciò il nostro problema rimane interamente risoluto.

È utile vedere come i recenti metodi di Volterra, Fredholm e Hilbert si prestino a risolvere il nostro problema, anche quando si tolgano le restrizioni relative a k e alla forma di S . La (3) e la (4) male si risolvereb-

bero coll'applicazione *diretta* di questi metodi, anche perchè la funzione $\frac{d\frac{1}{r}}{dn}$, che dovrebbe servire da nucleo (*Kern*) dell'equazione integrale, non è continua se il polo giace sul contorno σ .

Invece della (2), noi scriviamo

$$(8) \quad 4\pi\varphi = \int \left(\varphi \frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} \right) d\sigma,$$

poi cerchiamo una funzione ausiliare H , regolare in S , tale che sul contorno σ si annulli, e che la sua derivata normale $\frac{dH}{dn}$ vi assuma valore

uguale a $\frac{d\frac{1}{r}}{dn}$. Vogliamo inoltre che $\mathcal{A}_2 H$ sia in tutto il campo S una funzione continua: non è difficile, in generale, la ricerca di una fra le infinite funzioni che a ciò soddisfanno. Ma il lemma di Green lascia scrivere la formula

$$(9) \quad \int \left(\varphi \frac{dH}{dn} - \frac{d\varphi}{dn} H \right) d\sigma + \int \varphi \mathcal{A}_2 H dS = 0,$$

dove l'integrale in $dS = dx dy dz$ si estende a tutto S . Togliendo (9) da (8), e moltiplicando per $-k$ i due membri dell'uguaglianza che risulta, otteniamo

$$(10) \quad -4\pi k\varphi = k \int \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} d\sigma + k \int \varphi \mathcal{A}_2 H dS.$$

Sommando (10) con (1), possiamo scrivere

$$W + (1 + 4\pi k) \varphi + \int \varphi \mathcal{A}_2 H dS = 0.$$

Quest'equazione integrale si tratta facilmente cogli accennati metodi, e, quando ha soluzione unica, fornisce la soluzione comune alle due equazioni simultanee (1) e (2). L'arbitrarietà che ancora ci rimane per la funzione H può mettersi a profitto acciocchè, qualunque sia k , risulti sempre unica la soluzione di quest'equazione integrale, ma lo studio a ciò relativo ci porterebbe oltre i limiti che dobbiamo imporre a questo breve lavoro (1).

(1) Sarà bene consultare una Memoria del Picard, recentemente apparsa nei Rendiconti del Circolo matematico di Palermo (1906, sett. ott.), nella quale si riducono agli accennati studi, sulle equazioni integrali, numerosi e notevoli problemi.

Fisica. — *Sul funzionamento del microfono Hughes come interruttore automatico.* Nota del prof. P. PEROTTI, presentata dal Socio BLASERNA.

Nel fascicolo del 1° dicembre 1906 del *Physikalische Zeitschrift* leggo una Nota del sig. Chr. Ries intitolata *Interruttore automatico*. Questo interruttore consiste in un cilindretto A di carbone posato sopra due cilindretti B e C paralleli, orizzontali e di carbone. L'autore fa comunicare il cilindretto B con uno dei poli ed il cilindretto C coll'altro polo di un accumulatore (circa 8 volt), nel cui circuito è inserito il primario di un rocchetto di induzione. In queste condizioni si vede un vivo fenomeno luminoso fra i punti nei quali il cilindretto A tocca i cilindretti B e C, si sente un suono e scattano frequenti scintille fra gli elettrodi del secondario.

Se i cilindretti A, B e C fossero di ferro anzichè di carbone, si avrebbe la forma più semplice e meno sensibile, che Hughes diede al suo microfono; e perciò è evidente, che l'interruttore Ries è un microfono Hughes assai poco sensibile.

Ciò premesso, credo conveniente osservare, che fin dal 29 dicembre 1905 io presentai alla R. Accademia dei Lincei una Nota intitolata: *Nuovo interruttore microfonico di un rocchetto di induzione*. In questa Nota comunicai che, sperimentando colla notissima forma classica e sensibilissima del microfono Hughes, si ottengono, fra diversi altri, anche i suindicati fenomeni osservati da Ries; e precisai inoltre le condizioni, nelle quali col mio interruttore microfonico faccio funzionare il noto modello dimostrativo dell'oscillatore Braun.

Di più osservo, che nella seduta pomeridiana del 30 aprile 1906 ho dato comunicazione del mio interruttore microfonico alla Società Italiana di Fisica. Infatti a pagina ccxcii del fascicolo maggio e giugno 1906 del giornale *Il Nuovo Cimento* si legge: « Il prof. P. L. Perotti, per prendere data, comunica che può funzionare da rapido interruttore un microfono Hughes, inserito nel primario di un rocchetto d'induzione senza condensatore, che sia percorso da una corrente continua di sufficiente intensità ».

Risulta perciò stabilito, che assai prima del sig. Ries io aveva trovato, che — come scrissi nella mia Nota suindicata — un microfono Hughes può funzionare come interruttore automatico, regolare, semplicissimo, che emette un suono che non disturba, che determina in un secondo qualche centinaio di scariche indotte nel secondario di un rocchetto d'induzione senza condensatore, e che è grandemente economico sia pel suo basso prezzo, sia perchè richiede una corrente d'intensità relativamente piccola per attivare il suddetto rocchetto.

Fisica. — *Sulla radioattività delle lave del Vesuvio.* Nota di O. SCARPA, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

Fisica. — *Influenza della formalina sul potere rotatorio del glucosio in rapporto alla teoria della multirotazione.* Nota di GABRIELE LANDINI, presentata dal Socio A. RÒITI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza che esercita un sale in varie concentrazioni sulla velocità di decolorazione di soluzioni acquose di sostanze coloranti organiche sotto l'influenza della luce.* ⁽¹⁾. Nota di G. BARGELLINI e A. MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In occasione di alcune esperienze da noi incominciate su reazioni fotochimiche, avemmo occasione di osservare come la concentrazione di un sale disciolto in una soluzione acquosa di una sostanza colorante organica abbia una notevole influenza sulla velocità di decolorazione della sostanza stessa per azione della luce. Non trovando questo fatto accennato nella letteratura, pubblichiamo questa Nota preliminare unicamente per attirare l'attenzione su questo fenomeno, riservandoci di fare uno studio più esauriente del soggetto stesso usando sorgenti di luce sufficientemente costanti, e tenendo conto della superficie esposta alla luce, della quantità di questa assorbita, ecc., facendo cioè uno studio fotocinetico per quanto è possibile completo della reazione stessa.

Le esperienze fatte per ora si riferiscono a soluzioni di eosina, di blen di metilene, di safranina, di violetto di metile, di cianina, di rodamina, di verde di metile, e di varie altre sostanze coloranti; i sali adoperati furono il solfato ammonico, il solfato di magnesio, il solfato di zinco, il solfato di manganese, il cloruro di potassio ed il cloruro ammonico. Le esperienze, qualitative, si eseguirono esponendo al sole contemporaneamente, in tubi di assaggio dello stesso diametro, volumi eguali di varie soluzioni contenenti eguali quantità di sostanza colorante. Nelle tavole seguenti riportiamo alcune delle esperienze fatte: in esse i numeri romani indicano varie intensità di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

colore della soluzione della sostanza colorante in esame, intensità che si intendono diminuire col crescere del valore del numero.

TABELLA I.

Eosina e solfato manganoso al

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
3	I	I	I	II	II 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	III	IV	VII
7	I	II	IV	VII	VIII
8	I	II 1/2	VI	VIII	q. inc.
9	I	III	VII	VIII	q. inc.
10	I	III 1/2	VIII	VIII	inc.
11	I	IV	VIII	inc.	—
12	I	V	inc.	—	—
13	I	VI	—	—	—
14	I	inc.	—	—	—
15	II	—	—	—	—
16	II 1/2	—	—	—	—
17	III	—	—	—	—
18	III 1/2	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Eosina e Cloruro potassico al

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
3	I	I	I	I	I 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	II	V	VIII
7	I	II	III	VII	inc.
8	I	III	V	VIII	—
9	I	VI	VII	q. inc.	—
10	II	VII	VII	—	—
11	V	q. inc.	q. inc.	—	—
12	VI	—	—	—	—
13	q. inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della TABELLA I.

Eosina e Solfato ammonico al

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰
2	I	I	I	I	I
3	I	I	I 1/2	I 1/2	I 1/2
4	I	I	II	II	II 1/2
6	I	I	II	III	IV
7	I	II	III	IV	V
8	I	II 1/2	V	VI	VIII
9	I	III	VI	VII	VIII
10	I	IV	VII	VII	VIII
11	I	VIII	q. inc.	q. inc.	q. inc.
12	I	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
13	II 1/2	—	—	—	—
14	IV	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Eosina e Solfato di zinco al

dopo giorni (di agosto)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	I	I	I	I	II	II
2	I	II	III	V	VI	VIII
3	I 1/2	IV	VI	VIII	VIII	VIII
4	V	VII	VIII	q. inc.	q. inc.	VIII
5	VI	VII	q. inc.	q. inc.	q. inc.	VIII

(Durante la reazione si forma un precipitato abbastanza abbondante).

Eosina e Solfato di magnesio al

dopo giorni (di settembre)	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
2	I	I	II	II	II 1/2	II
3	I	IV	VI	q. inc.	q. inc.	VI
4	V	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.	q. inc.
5	VI 1/2	inc.	inc.	—	—	inc.

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della TABELLA I.

Eosina e Cloruro ammonico al

dopo giorni (di settembre)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
2	I	I	I	I $\frac{1}{2}$	II $\frac{1}{2}$	II $\frac{1}{2}$
3	I	I	IV	VI	q. inc.	VI
4	II	IV	VI	inc.	inc.	q. inc.
5	IV	VI	q. inc.	—	—	inc.
6	V	VII	inc.	—	—	—
8	VI	inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

TABELLA II.

Bleu di metilene e Solfato ammonico al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	sempre scuro	più chiaro	chiaro	q. inc.	incoloro	incoloro
2	più chiaro	chiariss.	incol.	inc.	—	—
3	legg. color.	q. inc.	—	—	—	—
4	legg. color.	inc.	—	—	—	—
5	legg. color.	—	—	—	—	—
6	q. inc.	—	—	—	—	—
7	inc.	—	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Bleu di metilene e Solfato di zinco al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	II	II	II $\frac{1}{2}$	II $\frac{1}{2}$	III	III $\frac{1}{2}$
2	III	III $\frac{1}{2}$	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
3	molto chiaro	q. inc.	inc.	inc.	—	—
4	inc.	inc.	—	—	—	—

Bleu di metilene e Cloruro potassico al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I $\frac{1}{2}$	III	III	III	III	III $\frac{1}{2}$
2	q. inc.	inc.	inc.	inc.	inc.	inc.

Seguito della TABELLA II.

Bleu di metilene e Solfato di magnesio al

dopo giorni	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	Tutti quasi completamente scoloriti.					

Bleu di metilene e Cloruro ammonico al

dopo giorni	20 ‰	10 ‰	5 ‰	2,5 ‰	1,25 ‰	0 ‰
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	I	I	I	I 1/2	III	V
3	I	I	I 1/2	II 1/2	IV	VI
4	I	I	I 1/2	III	V	q. inc.
5	I	I 1/2	II	IV	VI	q. inc.
6	I	I 1/2	II	V	q. inc.	inc.
8	I	I 1/2	II 1/2	VI	inc.	—
10	I	II	IV	inc.	—	—

Da queste tabelle che si riferiscono alle soluzioni di eosina e di bleu di metilene risulta subito che la velocità di decolorazione diminuisce col crescere della concentrazione del sale presente.

Una regola più particolareggiata non si può ancora ricavare dai dati ottenuti: sembra però che il fenomeno in gran parte sia dovuto al fatto che nelle soluzioni dove il sale è più concentrato è ostacolato il principiare della reazione. In alcune soluzioni si forma poi un precipitato che va gradatamente crescendo col progredire della decolorazione. Simili fatti si poterono riconoscere in soluzioni di rodamina; l'estrema lentezza però con cui queste si decoloravano non ci ha permesso di formare una tabella.

Le esperienze con la safranina ed il violetto di metile ci dettero un minimo di velocità di decolorazione ad una data concentrazione. Nella soluzione di safranina e cloruro di potassio questo minimo si ebbe quando quest'ultimo aveva la concentrazione del 5 ‰. Per una soluzione di violetto di metile e solfato di magnesio avemmo i risultati riportati dalla tabella seguente:

		dopo giorni	2	3	4
solfato di magnesio al	{	20 ‰	assai più chiara	incolora	incolora
		10 ‰	più chiara	quasi inc.	incolora
		5 ‰	cupa	abbast. color.	quasi inc.
		2,5 ‰	cupa	colore più intenso	quasi inc.
		1,25 ‰	cupa	abbast. color.	quasi inc.
		0 ‰	cupa	incolora	incolora

Il minimo come si vede è circa verso la concentrazione del 25 %, di solfato di magnesio.

Da questi dati sembra emergere che per tutti i casi debba esistere una concentrazione salina alla quale si ha questo minimo di velocità: in alcuni casi questa potrà trovarsi per soluzioni estremamente concentrate o diluite; si avranno così i casi limiti di sostanze la velocità di decolorazione delle quali aumenta rispettivamente coll'aumentare della concentrazione di un sale, e di quelle per le quali avviene il fenomeno inverso. Sarà interessante anche studiare l'influenza che su questa velocità esercita la qualità del sale che si adopera, in rapporto specialmente agli ioni che esso forma ed ai vari pesi molecolari.

Col verde di metile e col verde brillante l'azione fotochimica è inceppata ed attraversata da altre reazioni: questi colori infatti in soluzione acquosa si decolorano in breve tempo anche al buio.

Non chiari si ebbero pure i risultati con la fucsina: nelle esperienze eseguite con essa si ha formazione di un forte precipitato che può condurre a complicazioni. In alcuni casi si poté però riconoscere nettamente che la velocità di decolorazione diminuiva col crescere della concentrazione del sale.

Come già abbiamo accennato, i nostri lavori su questo soggetto continuano nel senso di arrivare ad una descrizione più esatta di questi fenomeni, data possibilmente da qualche relazione fra grandezze misurabili.

Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio* ⁽¹⁾.
Nota di I. BELLUCCI e S. RUBEGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Recentemente uno di noi ⁽²⁾ ha dimostrato sperimentalmente che la forma superiore di ossidazione alla quale può spingersi il nichelio è rappresentata dal biossido NiO^2 . Un idrato di biossido vicinissimo al grado di ossidazione NiO^2 è stato infatti preparato (loc. cit.) ossidando una soluzione di solfato nicheloso con bromo, in presenza di un eccesso di carbonato potassico, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata dello stesso carbonato.

Appariva ora interessante il definire se questo ossido superiore fosse effettivamente capace di esercitare la funzione di un debole acido, per quanto *a priori* i tentativi diretti a questo scopo non si affacciassero con esito molto lusinghiero. Punto di partenza per questi tentativi non poteva essere infatti l'idrato di biossido preparato nel modo suddetto, data la sua stabilità troppo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci e Clavari, Gazz. Chim. Ital., 36, I (1906).

limitata ed il fatto che esso si mostra completamente insolubile nelle soluzioni degli idrati alcalini, nè bisognava d'altro canto dimenticare che il nichelio è uno dei metalli più resistenti di fronte all'energica azione degli idrati alcalini fusi.

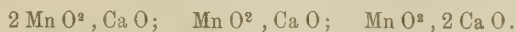
Le proprietà acide di cui gode effettivamente l'ossido superiore del nichelio erano state tuttavia già intravedute dal Berzelius fin dal 1846 ⁽¹⁾. Questi infatti aveva notato che precipitando con la potassa in presenza di un ipoclorito un sale di nichel mescolato con altro sale metallico, si otteneva una combinazione dei due ossidi e nel caso dello zinco questa combinazione era così intima da resistere ad un eccesso di potassa. Ma, per incontrare in proposito qualche notizia precisa, bisogna arrivare fino al 1896, nel quale anno il Dufeu ⁽²⁾, nel corso delle sue belle ricerche sulla produzione di ossidi doppi cristallizzati alla temperatura del forno elettrico, è riuscito ad ottenere un nichelito, sul quale unicamente, fino a giungere alle esperienze compiute da uno di noi (loc. cit.), poggiava per il passato l'esistenza incerta del biossido di nichelio. A questo composto ottenuto in piccoli cristalli scuri, brillanti, pochissimo stabili, riscaldando al forno elettrico un ossido nichelico intimamente mescolato con barite anidra, il Dufeu ha assegnato la formola $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$, quella cioè di un dinichelito, ammettendo così in esso l'esistenza di un biossido di nichelio e mostrando per la prima volta il carattere acido di questo ⁽³⁾.

Senza che nel frattempo sieno state fatte altre ricerche speciali su tale indirizzo, si giunge poi ad una Nota recentissima di K. A. Hofmann ed H. Hiendlmaier ⁽⁴⁾, comparsa nei Berichte del Settembre scorso, la quale,

⁽¹⁾ Berzelius, *Traité de chimie*, 2^e édit. franç., t. II, p. 630.

⁽²⁾ Annales de chim. et phys., [7] 12, 285.

⁽³⁾ A tale riguardo è però opportuno ricordare che il Dufeu non ha eseguito su questo nichelito la determinazione dell'ossigeno attivo, assolutamente indispensabile in casi simili e tanto più in quello presente in cui le percentuali trovate per il nichel e per il bario oscillano un po' troppo intorno a quelle calcolate per la formola $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$. Se questo fatto potrebbe far nascere qualche incertezza intorno all'interpretazione data dal Dufeu al suo nichelito, non va però dimenticato che il modo di formazione e la composizione di questo trova un perfetto riscontro e trae grande appoggio dall'analogo comportamento acido dei biossidi di cobalto e di manganese. Si conoscono infatti i cobaltiti di bario $2\text{Co O}^2, \text{Ba O}$ e $\text{Co O}^2, \text{Ba O}$ ottenuti ad elevata temperatura ($800^\circ\text{--}1000^\circ$) dal Rousseau, ed il cobaltito di magnesio $\text{Co O}^2, \text{Mg O}$ preparato dallo stesso Dufeu riscaldando parimenti al forno elettrico un miscuglio di sesquiossido di cobalto e di ossido di magnesio; come si conoscono vari manganiti, ottenuti principalmente dal Rousseau ad elevata temperatura e con identico processo, tra i quali ricordiamo ad esempio:



L'esistenza di questi cobaltiti e manganiti porta, come vedesi, un grande appoggio e rende molto verosimile la formula $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$ data dal Dufeu al suo nichelito.

⁽⁴⁾ Berichte 39, 3184 (1906).

descrivendo la formazione di un nichelito alcalino, derivato egualmente dal biossido Ni O^2 , dà un'autorevole conferma all'esistenza di questo ed alle vedute esposte precedentemente da uno di noi circa gli ossidi superiori del nichelio. I due autori suddetti, nell'eseguire la preparazione del perossido di potassio, hanno notato che, bruciando all'aria il potassio sopra una lamina di nichel puro, compariva, in mezzo alla massa giallo-bruna del perossido alcalino formatosi, una sostanza nera, cristallizzata in lunghi e sottili prismi. Con opportuni trattamenti sono giunti ad isolare questo composto ed a stabilire che esso è un nichelito della composizione: Ni O^2 , Ni O , $\text{K}^2 \text{O}$. Questo nichelito trattato con acqua subisce una completa idrolisi e dà origine ad un nichelito-nicheloso: Ni O^2 , Ni O , $2 \text{H}^2 \text{O}$, nel quale, in luogo di una molecola di $\text{K}^2 \text{O}$ dell'originario nichelito alcalino, sono subentrate due molecole di acqua, senza che con ciò sia avvenuta alterazione nell'aspetto cristallino del composto.

Questo nichelito alcalino Ni O^2 , Ni O , $\text{K}^2 \text{O}$ e quello di bario 2Ni O^2 , Ba O , preparato dal Dufeu, sono gli unici composti finora noti, i quali dimostrino la funzione di debole acido che anche il nichelio è capace di esercitare col suo ossido superiore.

Nel corso delle ricerche intraprese già da qualche tempo sugli ossidi del nichelio, noi abbiamo avuto occasione di isolare un nuovo nichelito alcalino, il quale sta parimenti ad illustrare la funzione acida del biossido di nichelio. Della preparazione e delle proprietà di questo nuovo nichelito intendiamo appunto occuparci nella Nota presente.

Nel 1896 il Dudley ⁽¹⁾ ha indicato un metodo di preparazione dell'ossido idrato $\text{Ni}^3 \text{O}^4$, $2 \text{H}^2 \text{O}$, metodo che noi qui succintamente ricordiamo. Si riscalda al calor rosso in un crogiuolo di nichel una certa quantità di nichel metallico polveroso insieme a perossido di sodio; compariscono così ben presto, fluttuanti nella massa alcalina fusa, dei piccoli cristalli neri, lucenti, la cui quantità aumenta di mano in mano col tempo. Dopo circa un'ora, sospesa l'azione del calore, si sommerge il crogiuolo raffreddato sotto acqua distillata; i cristalli formati nella fusione calano rapidamente al fondo del recipiente e per mezzo di lisciviazioni e levigazioni con acqua si riesce a privarli del forte eccesso di alcali e del nichel polveroso rimasto inattaccato. Per togliere tutto l'alcali al prodotto cristallino lo si sottopone a molte ore di lavaggio in apparecchio Soxhlet. Si essicca quindi a 110° e vi si passa sopra da ultimo una calamita onde asportare quelle particelle di nichelio che eventualmente potessero ancora esservi frammiste.

Tali sono, per sommi capi, le indicazioni del Dudley secondo cui si deve ottenere un bel composto, in lamelle cristalline, lucenti, di aspetto grafitoide, corrispondente alla formola $\text{Ni}^3 \text{O}^4$, $2 \text{H}^2 \text{O}$.

(1) Journ. of the Americ. chem. Soc., 18, 901 (1896).

Quello che attira subito l'attenzione esaminando la formola $\text{Ni}^3 \text{O}^4$, $2 \text{H}^2 \text{O}$ ed i dati analitici riportati in proposito dal Dudley, è il contenuto di due molecole di acqua in un composto ottenuto per via ignea, al calor rosso, ed il fatto che queste due molecole di acqua resistono fino alla temperatura di 140° e non si svolgono completamente che a 240° . Devesi inoltre notare che l'ossido anidro $\text{Ni}^3 \text{O}^4$, il quale secondo Dudley rimane inalterato a 240° , esposto poi all'aria, riassorbe una certa quantità di acqua, ma questa, a differenza della precedente, può completamente eliminarsi con un semplice riscaldamento a 110° .

Il Dudley stesso, fermando la sua attenzione su tali circostanze, pure ammettendo che le due molecole di acqua possano difficilmente ritenersi di cristallizzazione, credo tuttavia che esse abbiano fatto parte del composto fin dall'inizio della sua formazione e la loro presenza sia da attribuirsi ad un poco di idrato sodico esistente nel biossido di sodio adoperato per la fusione.

Come uno degli ossidi del nichelio al disopra della forma NiO , anche l'ossido del Dudley ha richiamato la nostra attenzione e noi abbiamo cercato di riprepararlo seguendo le sue indicazioni. Tale preparazione si effettua invero in modo abbastanza facile avendo cura di adoperare un crogiuolo di nichel più puro che sia possibile e di non grandi dimensioni. In mezzo al forte eccesso di perossido alcalino vi si dispone dentro a strati il nichel finemente polveroso (ottenuto a moderato calore in corrente di idrogeno), e si riscalda non a fiamma diretta ma entro una piccola muffola che si porta gradatamente ad un calore rosso-scuro. A queste avvertenze, suggeriteci dalla lunga pratica fatta in proposito, va aggiunto che per ottenere un buon rendimento in prodotto cristallino devesi prolungare per quattro o cinque ore l'azione del calore rosso-scuro, (curando che la massa nell'interno del crogiuolo resti sempre liquida) piuttosto che elevare la temperatura al rosso-bianco, nel quale caso si corre rischio di ottenere un rendimento minimo. Sommergendo poi il crogiuolo raffreddato sotto l'acqua distillata, se ne stacca completamente il prodotto della fusione e si lava il composto cristallino depostosi al fondo, eseguendo rapide decantazioni e levigazioni con acqua calda, fino a che l'acqua soprastante rimane completamente limpida.

In riguardo agli ulteriori lavaggi del prodotto così separato, onde asportarne l'alcali che vi rimane tenacemente attaccato, abbiamo creduto opportuno di eseguire su di esso le seguenti prove graduali.

1) *Lavaggi con acqua bollente su filtro.* In tal caso si riesce ad un certo punto ad avere reazione neutra nel filtrato, ma tornando dopo qualche tempo a ripetere il lavaggio del prodotto cristallino si ha nuovamente forte reazione alcalina. Tali lavaggi vennero tuttavia arrestati allorchè per la prima volta si cominciò a notare reazione neutra nel filtrato. Ecco i risul-

tati analitici ottenuti su due prodotti (I e II) così lavati, provenienti da preparazioni diverse, e seccati a 110° (1).

	I	II	Calcolato per $\text{Ni}^3 \text{O}^4$
$\text{Na}^2 \text{O} \%$	6.02	4.51	—
Ni	10	10	10
O	14.32	13.92	13.33

I due prodotti esaminati erano quindi impuri di forti quantità di alcali.

2) *Lavaggi in apparecchio Soxhlet.* Tre prodotti, lavati già per decantazione e su filtro con acqua bollente, vennero lavati in Soxhlet per un numero differente di ore e cioè per 20 ore (III), per 32 ore (IV) e per 60 ore (V). Seccati quindi a 110° .

	III	IV	V	Calcolato per $\text{Ni}^3 \text{O}^4$
$\text{Na}^2 \text{O} \%$	2.18	0.97	0.12	—
Ni	10	10	10	10
O	14.01	13.70	13.40	13.33

Come vedesi, soltanto dopo un lavaggio con acqua proseguito in Soxhlet per 60 ore, si riesce ad asportare quasi completamente tutto l'alcali dal prodotto cristallino, d'accordo con quello che ha trovato Dudley.

Sul prodotto V vennero eseguite le seguenti determinazioni di acqua, arroventando la sostanza in corrente di aria e raccogliendo quella in tubi a cloruro di calcio.

	Trovato	Trovato da Dudley	Calcolato per $\text{Ni}^3 \text{O}^4, 2 \text{H}^2 \text{O}$
$\text{H}^2 \text{O}$	12.77-12.68	13.06	13.04

L'insieme dei risultati analitici ottenuti per il prodotto V, lavato in Soxhlet per 60 ore, conferma adunque la giustezza della formola $\text{Ni}^3 \text{O}^4, 2 \text{H}^2 \text{O}$ stabilita dal Dudley.

(1) Per le determinazioni analitiche si procedeva così. Un dato peso di sostanza veniva posto con un poco d'acqua nel palloncino dell'apparecchio Bunsen per la determinazione iodometrica dell'ossigeno attivo. Da un imbuto a robinetto, applicato stabilmente al palloncino, si faceva cadere entro questo una quantità sufficiente di acido cloridrico concentrato, e riscaldando si eseguiva con le solite norme la determinazione iodometrica. Il liquido cloridrico rimasto nel palloncino, contenente cloruro di nichel e cloruro di sodio, veniva evaporato e portato a secco a 110° in crogiuolo di platino; quindi cautamente ridotto in corrente di idrogeno. Si pesava il residuo di tale riduzione ($\text{Ni} + \text{Cl Na}$) e lisciviando con acqua se ne asportava il cloruro di sodio. Si tornava infine a pesare il nichel rimasto nel crogiuolo e nuovamente ridotto.

Riflettendo però alle grandi difficoltà che offre in riguardo ai lavaggi il composto Ni^3O^4 , $2\text{H}^2\text{O}$, appariva logico il supporre che l'alcali così difficilmente asportabile da esso vi si trovasse in origine legato chimicamente in una combinazione salina pochissimo stabile, la quale di fronte all'acqua avrebbe sofferto un'idrolisi dapprima rapida, poi debole e persistente.

Numerosi sono i composti cristallini noti nella chimica minerale, ottenuti parimenti a temperature molto elevate ed in ambiente fortemente alcalino, i quali offrono gli stessi fenomeni di quello nichelico di cui ci occupiamo e trattengono a sè una parte di alcali con la più grande tenacia, malgrado i ripetuti lavaggi. In molti casi riesce pertanto difficile il giudicare se questo alcali è fisicamente aderente al composto o prende parte alla composizione di questo. In ogni modo la via da seguire appare nettamente delineata: o prolungare i lavaggi fino all'assenza completa dell'alcali od isolare il composto originario senza sottoporlo affatto a scissioni idrolitiche. La difficoltà però di risolvere l'ultima questione ha fatto sì che generalmente in casi simili si sia preferito e si preferisca ricorrere subito ai lavaggi con acqua, i quali, fermandosi il più delle volte ad un'asportazione incompleta dell'alcali, non danno origine che a svariati miscugli di sostanze.

Che il composto Ni^3O^4 , $2\text{H}^2\text{O}$ sia il prodotto di un'idrolisi apparisce del resto evidente osservando i dati analitici da noi sopra riportati. Infatti dal prodotto I, contenente il 6,02 % di alcali e che mostra il rapporto $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} =$

$= \frac{10}{14.32}$, insistendo con lavaggi sempre più intensi, si giunge al prodotto V

da cui quasi tutto l'alcali è stato asportato e per il quale si ha il rapporto $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{13.40}$. Ricordando ora che il prodotto I era già stato sottoposto a

molti e ripetuti lavaggi con acqua bollente (la qual cosa deve far ritenere scomposta ogni traccia di perossido alcalino), il rapporto $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{14.32}$ pre-

sentato da esso, e molto più elevato di quello $\frac{\text{Ni}^3}{\text{O}^4}$, accenna evidentemente

all'esistenza iniziale di un sale sodico formato da un ossido superiore del nichel. Si osserva difatti che a mano a mano che l'alcali viene asportato e che quindi si demolisce l'edificio salino, diminuisce anche il rapporto $\frac{\text{Ni}}{\text{O}}$, giacchè l'ossido superiore del nichel, che funziona in tal caso da debole acido e che è messo gradatamente in libertà, non conserva allo stato isolato quella stabilità che invece può presentare combinato con l'ossido di sodio.

Lasciando perciò in disparte i lavaggi con acqua noi abbiamo fatto vari tentativi per isolare il composto originario cristallino, quale si forma per azione del perossido di sodio sul nichel, ed abbiamo raggiunto nel miglior

modo l'intento agendo nel modo seguente. Eseguita la fusione, nel modo sopra descritto, e sospesa l'azione del calore, il crogiuolo veniva posto a raffreddare in ambiente secco e privo di anidride carbonica. Tornato alla temperatura ordinaria, si distaccava da esso, tutta di un pezzo, la massa alcalina contenente frammisti i cristallini del composto nichelico, ponendola per qualche ora nel vuoto su potassa, dopo averla frantumata in tre o quattro porzioni. Triturandola quindi a poco per volta entro un mortaio si riduceva in polvere, evitando con la rapidità dell'operazione l'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica atmosferica. Il prodotto appena polverizzato si poneva subito entro un imbuto a robinetto in cui era contenuta una certa quantità di ioduro di metilene ($D = 3,28$). Approfittando così della rilevante densità di questo liquido, dopo avere ripetutamente agitato l'imbuto chiuso, avveniva in capo a qualche tempo una netta separazione fra il composto cristallino pesante, che si deponeva in bello strato lucente al disopra del robinetto, e la ganga alcalina che rimaneva galleggiante. Fatto sgocciolare lo strato cristallino in un piccolo becker, lo si lavava bene e rapidamente con toluolo e poi, raccogliendolo con una spatola, si poneva di nuovo, steso su mattonella porosa, nel vuoto su potassa. I vari prodotti separati con questo procedimento, durante il quale si evitava qualsiasi contatto di sostanze organiche (carta da filtro, ecc.), mantenevano l'originaria lucentezza di acciaio e si presentavano in piccole laminette cristalline, alcune delle quali a perfetto contorno esagonale. Lasciati invece all'aria, dopo breve tempo perdevano la loro lucentezza, ricoprendosi di uno strato biancastro di carbonato sodico.

Osservato con forte ingrandimento il composto così separato si mostrò completamente uniforme. Va ricordato a tale proposito che la densità dello joduro di metilene si presenta per la separazione suddetta un poco eccessiva e ta sì che i cristallini più piccoli del composto nichelico, visibili per la loro lucentezza, rimangano in parte sospesi, al disotto della ganga alcalina, e non riescano se non dopo lungo tempo a deporsi insieme alla parte principale, cristallizzata in belle laminette. Piuttosto che diminuire la densità dello joduro di metilene abbiamo però preferito di perdere piccole quantità di prodotto ed essere completamente sicuri sull'assenza di impurezze derivanti dalla ganga alcalina.

Un primo prodotto così separato ed analizzato nel modo sopra descritto, fornì i seguenti rapporti atomici:

$$2.82 \text{ Ni} : 1.81 \text{ O} \text{ attivo} : 2.10 \text{ Na}$$

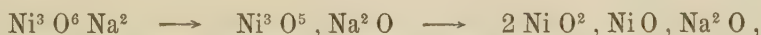
vale a dire $\text{Ni}^3 : \text{O}^2 : \text{Na}$. Lo stesso prodotto ha dato poi le percentuali seguenti:

	Trovato			Calcolato per $\text{Ni}^3 \text{ O}^2 \text{ Na}^2$
	I	II	Media	
Ni	55.17	55.02	55.09	55.34
O att.	9.61	9.54	9.57	10.06
Na	15.02	14.92	14.97	14.49

Il nichelito da noi separato corrisponde alla formola grezza $\text{Ni}^3 \text{O}^6 \text{Na}^2$, come hanno mostrato di possedere altri prodotti preparati ed isolati nel modo descritto, offrendo anche questi però un leggero difetto di ossigeno attivo.

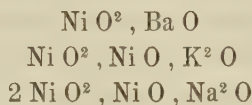
La preparazione di tale nichelito, la quale offre di per sè stessa un rendimento scarso, che va notevolmente diminuendo durante le manualità dell'operazione, è vincolata in massimo grado alla temperatura a cui si effettua e si mantiene la fusione. Spingendosi infatti dal rosso-scuro ($600^\circ\text{--}700^\circ$) al rosso-bianco, non solo il rendimento della fusione diminuisce moltissimo, ma si ha un prodotto cristallino con un contenuto di ossigeno molto minore e generalmente non corrispondente a rapporti atomici esatti e traducibili in formole. Questo minore contenuto di ossigeno attivo è disceso in taluni casi dal 10 % fino al 7 ed anche al 5 %, nè, riportandosi alle relative percentuali del nichel, è stato possibile dedurne alcun rapporto ⁽¹⁾.

La formola $\text{Ni}^3 \text{O}^6 \text{Na}^2$ risultata per il nostro nichelito può così scindersi:



si ha cioè una formola che si avvicina molto a quella $\text{Ni} \text{O}^2, \text{Ni} \text{O}, \text{K}^2 \text{O}$ di Hofmann e Hiendlmaier (loc. cit.) e che trova riscontro nella composizione di un cobaltito-cobaltoso $2 \text{Co} \text{O}^2, \text{Co} \text{O}, 2 \text{H}^2 \text{O}$ preparato ed analizzato da questi stessi due autori.

I nicheliti finora noti:



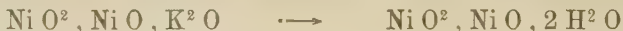
sono naturalmente idrolizzabili con grande facilità e l'ossido di nichel messo in libertà può conservare tutto o perdere parte del suo ossigeno, a seconda dell'intensità dei lavaggi e della temperatura a cui questi vengono

(1) Circa l'influenza che a tal riguardo può avere le temperatura ci sembra opportuno ricordare che Rousseau (loc. cit.) a circa 800° ha ottenuto il cobaltito $2 \text{Co} \text{O}^2, \text{Ba} \text{O}$, mentre elevando la temperatura fra $1000\text{--}1100^\circ$ ha isolato il cobaltito $\text{Co} \text{O}^2, \text{Ba} \text{O}$. Egli ha inoltre osservato che continuando ad elevare la temperatura, si formano dei prodotti sempre diversi ed infine i due componenti restano separati.

Ma questo fatto apparisce anche più evidente esaminando i seguenti manganiti di calcio ottenuti tutti allo stato cristallino:

5 Mn O ² , Ca O	al rosso	(Risler)
3 Mn O ² , Ca O	verso 800°	(Rousseau)
2 Mn O ² , Ca O	800°-1000°	"
Mn O ² , Ca O	1000°-1100°	"
Mn O ² , 2 Ca O	al rosso aranciato	"

eseguiti. Così Hoffmann ed Hiendlmaier, idrolizzando il loro nichelito con acqua ghiaccia, sono riusciti a conservarne il grado di ossidazione:



mentre noi, eseguendo lavaggi con acqua bollente, siamo discesi dal grado $\text{Ni}^3 \text{O}^5$ a quello $\text{Ni}^3 \text{O}^4$:



Interessante da ricordarsi a tale riguardo è il fatto che questi prodotti dell'idrolisi conservano inalterato l'aspetto cristallino proprio dei relativi sali alcalini da cui derivano.

Ciò può spiegarsi, come esprime anche Hofmann, riflettendo al volume molecolare pressochè eguale delle molecole che si scambiano, e cioè di due molecole di acqua che subentrano in luogo di una di ossido alcalino. Nel caso del nichelito potassico si ha infatti $\text{K}^2 \text{O} = 35$; $2 \text{H}^2 \text{O} = 36$.

L'esistenza di questo nuovo nichelito alcalino da noi isolato porta un'altra conferma alla sicura esistenza del biossido di nichelio, e reca anche una conferma a quanto uno di noi ha già avuto occasione di asserire circa gli ossidi superiori del nichelio.

Vale a dire allo stato attuale delle conoscenze *i veri ossidi* del nichel sono da ritenersi soltanto Ni O ed Ni O^2 , dalla cui combinazione possono prendere origine svariati ossidi di tipo salino. Ma, lasciando a parte l'esistenza, interessante per molti riguardi, del biossido di nichelio, apparisce chiaro come debba ancora dimostrarsi la trivalenza del nichel così generalmente sostenuta senza fondamento di sorta ed in base ad analogie insussistenti col cobalto.

Da tutto quanto è finora noto e dall'esistenza dei nicheliti suddetti, apparisce troppo evidente che all'ossido cristallizzato $\text{Ni}^2 \text{O}^3, 2 \text{H}^2 \text{O}$, isolato da Hoffmann nel modo ricordato, spetta la costituzione di un nichelito nicheloso $\text{Ni O}^2, \text{Ni O}, 2 \text{H}^2 \text{O}$, come infatti gli assegna lo stesso Hoffmann, basandosi sulle nostre precedenti ricerche. Noi abbiamo già dimostrato che gli idrati nichelici, fioccosi, amorfi (quali si ottengono agendo con vari ossidanti sulle soluzioni nichelose), anche avendo allo stato umido un rapporto $\frac{\text{Ni}}{\text{O}}$ superiore alla formola $\text{Ni}^2 \text{O}^3 (= \text{Ni O}^2, \text{Ni O})$, essiccandosi non si arrestano a questo rapporto, ma procedono oltre con la perdita dell'ossigeno verso la forma Ni O , preferendo generalmente il rapporto $\text{Ni}^5 \text{O}^7 (= 2 \text{Ni O}^2, 3 \text{Ni O})$.

L'avere Hoffmann potuto mantenere inalterato il rapporto $\text{Ni O}^2, \text{Ni O} (= \text{Ni}^2 \text{O}^3)$ è dipeso evidentemente dalla natura *cristallina* del suo composto, nel quale certamente le molecole di acqua non presentano a parità di

condizioni la stessa tensione di vapore quale può sussistere in idrati nichelici *amorfi*, *floccosi*. È noto appunto, specialmente per merito delle estese ricerche di L. Wöhler ⁽¹⁾, quanto la perdita dell'ossigeno sia in tali casi vincolata alla tensione di vapore manifestata dalle molecole di acqua.

Allo stato amorfo l'ossido Ni^2O^3 , aq presenta pochissima o nessuna stabilità, e noi torneremo presto a confermarlo con nuovo corredo di dati sperimentali. Mentre esso, qualora effettivamente rappresentasse un tipo di combinazione, dovrebbe possedere una certa stabilità, in qualsiasi modo preparato (come avviene per l'ossido Co^2O^3), soprattutto perchè il nichelio è capace di spingersi fino al biossido.

Considerando le conoscenze attuali sugli ossidi superiori del nichelio e sui nicheliti su mentovati non possono finora trarsi che conclusioni negative per la trivalenza del nichelio. Senza escluderla *a priori* essa dovrà essere dedotta dall'esistenza di qualche sicura combinazione che in futuro si riuscisse a preparare.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione dei solfuri metallici* ⁽²⁾. Nota di M. PADOA e L. CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Oggetto della presente Nota è la continuazione e l'estensione teorica e sperimentale dello studio dei fenomeni che accompagnano la precipitazione dei solfuri metallici con idrogeno solforato dai sali: ricerca già iniziata da uno di noi con G. Bruni ⁽³⁾. Già fu notata in via qualitativa e generale l'influenza della pressione negli equilibri considerati. Per una comprensione rigorosa e generale, tenendo conto in primo luogo delle leggi dell'equilibrio così come si deducono dal principio di massa e considerando i due elettroliti fondamentali del nostro caso (H_2S e MS), avremo:

$$(I) \quad C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_1 = C_{\text{H}}^2 \cdot C_{\text{S}} - C_{\text{MS}} \cdot K_2 = C_{\text{M}} \cdot C_{\text{S}}$$

dove $C_{\text{H}_2\text{S}}$ rappresenta la concentrazione dell' H_2S , C_{H} quella dell' H' , C_{S} quella dell' S'' , C_{M} quella del M'' (ione metallico bivalente) e C_{MS} quella

⁽¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 423; 46, 323.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽³⁾ G. Bruni e M. Padoa, questi Rendiconti, 1905, II, 525.

Su tale questione avremmo proseguito insieme le ricerche se uno di noi (Bruni) non fosse partito da Bologna; in seguito a ciò stabilimmo di dividerci il lavoro e di continuarlo ciascuno per proprio conto. Per varie circostanze il primo di noi non ebbe ancora opportunità di seguire lo studio dell'argomento.

G. BRUNI e M. PADOA.

del solfuro indissociato presente in soluzione. Ciò vale se si ammetta che la dissociazione del solfuro e quella secondaria dell' H_2S seguano la legge della diluizione. Stabilite le due condizioni fondamentali (I) si può dedurre la condizione d'equilibrio

$$(II) \quad \frac{C_{\text{H}}^2}{C_{\text{M}} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{K_1}{K_2 \cdot C_{\text{MS}}} = K$$

Faremo notare che se l'acido e il sale seguissero la legge di diluizione si potrebbero stabilire le analoghe equazioni per essi, e introducendo la costante d'equilibrio fra le molecole indissociate (1) si potrebbe esprimere il rapporto $\frac{K_1}{K_2}$ in funzione colle altre tre costanti. Del resto il considerare anche queste equazioni non condurrebbe a risultati diversi nè più interessanti per noi.

Osserviamo poi che nella relazione scritta non si tien conto dell'idrolisi del sale, la quale del resto non avrà grande influenza trattandosi di soluzioni molto acide.

La (II) permetterebbe di dedurre in maniera completa i vari casi di equilibrio. 1° Essa caratterizza per ogni temperatura una concentrazione di H_2S d'equilibrio per determinate concentrazioni di acido e di sale. 2° Essa mostra come possa variare questa al variare dell'anione e del catione.

Per quanto riguarda la temperatura: questa ha una influenza complessa, derivante dalla termicità della reazione, nei vari casi, e principalmente, nei riguardi della pressione, dalle variazioni di solubilità dell' H_2S .

Le esperienze nostre odierne, come quelle già pubblicate, riguardauo l'influenza della pressione in maniera approssimativamente isoterica. Ma noi non vogliamo tacere come questo studio sia in via assoluta solo approssimato, inquantochè ad una data pressione non corrisponde sempre una concentrazione determinata di H_2S , qualunque sia la soluzione salina considerata. Come risulta dalle ricerche prime di Setschenow (2), e dalle modernissime di Euler (3), Rothmund (4) ecc., e in particolare per l' H_2S di Mac-Lauclan (5); i gas subiscono influenze di solubilità da parte degli elettroliti, ossia essi pur seguendo in una soluzione la legge d'Henry non seguono quella di Dalton, il coefficiente di solubilità diminuisce dall'acqua alla soluzione, parallelamente all'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, e varia al variare di questo. Da ciò è facile capire che per un uno studio

(1) Nernst, Theoretische Chemie, IV ediz. pag. 514.

(2) Zeitschrift für Physik. Chemie, IV (1889), 117.

(3) Ibidem, XLIX (1904), 302.

(4) Ibidem, XL (1902), 611,

(5) Ibidem, XLIV (1903), 601.

completo del nostro equilibrio occorrerebbe caso per caso la determinazione di tali fattori. Pur tuttavia le seguenti considerazioni ci permettono di dedurre come lo studio delle variazioni di pressione illustri a sufficienza la legge di massa nel nostro equilibrio.

Nelle serie di misure che esporremo, aumentando l'acidità, a parità di concentrazione salina, gli aumenti di pressione sono così rilevanti, rispetto alla diminuita solubilità dell' H_2S , che chiaramente indicano l'andamento del processo. Così nel caso di equilibri in miscele di H_2SO_4 e ZnSO_4 , ciò è rigorosamente provato dalle misure di Mac-Laclan (¹). La depressione di solubilità molecolare relativa dell' H_2S dovuta all' H_2SO_4 è secondo il detto autore di un valore tale da essere ben superata dagli aumenti di pressione da noi osservati. E poichè come è noto l'ione SO_4'' deprime la solubilità assai più che il Cl' , si possono trarre eguali conclusioni, nel confronto delle soluzioni cloridriche con le solforiche. Tenendo conto dell'aumentata solubilità dell' H_2S per quelle, risulta più rilevante l'influenza dell'anione. Eguali conclusioni si possono fare per gli altri cationi da noi studiati: Cd- Fe.

Sorvoliamo sulle influenze di solubilità subite dal solfuro, nelle varie soluzioni, giacchè queste per la loro grandezza avranno un valore trascurabile (²). Così pure quelle che potrebbero intervenire da possibili deviazioni dalla legge della diluizione da parte dei solfuri.

Più importanti sono le deviazioni che possono intervenire dalle variazioni poliformiche del solfuro.

È un fenomeno generale: di quasi tutti i precipitati si conoscono varie forme, che possono ottenersi sia variando le condizioni di reazione, come pure per susseguente trasformazione spontanea del precipitato. Dei vari solfuri si descrissero forme amorfe e cristalline, alcune idrate anche in vario grado; fu soprattutto studiato il ZnS , ma anche CdS , NiS , CoS , FeS , e infine il MnS , con le varie forme rosee e verdi (³).

Non è il caso, data la diversa solubilità delle varie forme, di rilevarne più oltre l'influenza diversa nell'equilibrio, ed in ispecial modo sulla reversibilità dei fenomeni.

Le complicazioni dovute a questi fatti sono di tale natura da poterne interpretare esattamente il senso e da valutarne l'importanza, ma altri fattori di carattere ancora non ben determinato, intervengono. Sono fenomeni di tempo; quando si tenta di precipitare un solfuro con l' H_2S da una soluzione, non sempre si ha la precipitazione allorchè si è raggiunta la concentrazione voluta di H_2S . Spesso occorre un tempo anche grande affinchè questa s'inizi:

(¹) Loc. cit.

(²) Per le influenze di solubilità di questo tipo vedi ad es. M. Levin, Zeitschr. für Physik. Ch. LV, 513; Geffcken, ibidem, XLIX, 257.

(³) Moissan, *Traité de Chimie Générale*, IV, 528; Dammer, Handb. der An. Ch. III, 259; Abegg, Handb. der An. Ch. IV (2), 346.

non solo, ma una volta iniziata, essa prosegue per un tempo pure grande spesso, verso un limite, che non si può affermare essere il punto d'equilibrio teoretico. Questi fenomeni vennero studiati da molto tempo dal Baubigny ⁽¹⁾, per quanto riguarda la precipitazione susseguente soprattutto, e recentemente, dal Bruner ⁽²⁾ per l'inizio della precipitazione.

Il solfuro già precipitato sembra agire catalicamente. Come ha dimostrato Bruner il tempo che precede l'inizio della precipitazione aumenta aumentando l'acidità: fatto osservato anche da noi nelle nostre esperienze, precedenti alla Nota del Bruner, tempo che il Bruner chiama d'induzione. Nelle nostre esperienze per quanto ci fu possibile tenemmo conto del tempo.

Però non si arrestano qui le anomalie di questi equilibri; in apparenza, data l'irreversibilità del NiS, e soprattutto del CoS, si dovrebbe ammettere la insolubilità di essi. Senonchè da molto tempo sono noti dei fenomeni che contraddicono la pretesa insolubilità di quei solfuri. Alludiamo alle ricerche di Schürmann ⁽³⁾; questi cercando di stabilire, secondo l'antica idea, la varia affinità dei metalli per lo S, riuscì ad osservare degli equilibri fra due solfuri e una soluzione dei sali corrispondenti; e ciò anche agendo in condizioni normali, a temperatura non molto elevata (100°), e a pressione ordinaria. I metalli che partecipano a questi equilibri sono lo Zn, il Fe, il Co, il Ni. D'altra parte i solfuri di Co e di Ni spostano quelli meno solubili, come Schürmann ha direttamente provato per il CdS. Questi fenomeni dal punto di vista moderno sono retti dalla diversa solubilità dei solfuri, meglio dal loro prodotto di solubilità, data la normale dissociazione dei sali impiegati (nitrati, solfati).

In base ai fenomeni osservati da Schürmann bisogna ammettere che anche dopo la precipitazione dalle soluzioni saline, i solfuri di Co e Ni posseggono una solubilità che è in accordo relativo con i noti fenomeni di precipitazione diretta; la solubilità dei due solfuri starebbe fra quella dello Zn e quella del Fe. Quindi pur ammettendo, come Baubigny e Bruner, che essi posseggano un grande tempo di induzione, bisogna anche ammettere che il limite estremo raggiungibile, per una data concentrazione di H₂S, sia per i sali di Ni e Co di grandezza tale da risultare in accordo con le esperienze su citate. Si comprende l'importanza che avrebbe la determinazione esatta di questo limite, che sinora non fu condotta in maniera sistematica. Che i solfuri di Ni e Co conservino una solubilità notevole, dopo precipitati, è dimostrato dalle esperienze di Herz ⁽⁴⁾: questi solfuri, difesi dal contatto dell'ossigeno, sono ben solubili negli acidi. Forse l'autossida-

(1) Zeitschrift für Anorg. Chemie, 27 (1901), 391.

(2) Liebig's Annalen, 249 (1886), 326.

(3) Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie, luglio 1906, pag. 603.

(4) Comptes Rendus XCIV (1882), 962, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715. Vedi anche annate successive fino al 1885.

zione produce strati superficiali che impediscono, o rallentano, l'attacco degli acidi. Non è qui il caso di richiamare analoghi fenomeni, in reazioni in cui specialmente intervengono dei gas.

Per quanto complessi siano i fattori che intervengono nei fenomeni di precipitazione, noi nelle condizioni in cui operammo potemmo accertare, per il caso dello Zn e del Cd, che quelli procedono in maniera reversibile rispetto alla concentrazione dell' H_2S . Soluzioni, che iniziavano la precipitazione ad una data pressione, portate a pressioni maggiori deponevano maggiore quantità di solfuro; riducendo la pressione ad un valore inferiore a quello iniziale, si ottenne dopo un certo tempo il ridiscioglimento del solfuro. Per il Fe i fenomeni si complicano: non riuscimmo a ridisciogliere il solfuro ferroso, per lo meno completamente, pure agendo a basse pressioni.

Assai recentemente il sig. Baubigny, di cui citammo più sopra i lavori sui solfuri, in una comunicazione all'Accademia francese di scienze, rivendica a sè la priorità dello studio delle influenze della pressione nei su descritti fenomeni, non solo su noi ma, dal lato teoretico, anche su Ostwald (¹). Ora noi osserveremo che: in primo luogo non abbiamo mai preteso di essere i primi a fare considerazioni teoretiche sull'argomento, come è facile vedere dalla prima Nota (l. c.). In secondo luogo, rileggendo attentamente tutte le Memorie del sig. Baubigny, ci siamo fatti certi ancora una volta che egli, pur avendo l'idea dell'influenza della tensione, non ne tratta, nè poteva farlo allora, come si può farlo ora al lume delle moderne teorie; nè certamente le esperienze sue erano atte a mettere in luce l'influenza della pressione, sceverandola dagli altri fattori. Di questa influenza noi riteniamo di aver data la dimostrazione sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze a pressione ridotta. — Gli equilibri presentati dalle soluzioni di Cd e Zn, per il primo dal cloruro, per il secondo dal cloruro e dal solfato, vennero studiati per le pressioni da 15 a 760 mm. con l'apparecchio rappresentato dalla fig. 1. Esso consta di una colonna barometrica (*a*) congiunta a *T* da un lato per *b* ad una pompa ad acqua, dall'altro per *c* alla provetta *d* di precipitazione; il tubo *e* adduceva l' H_2S . La squadra *s* possedeva una strozzatura capillare che permetteva una certa uniformità nella tensione d'efflusso. La pressione in tutto l'apparecchio veniva regolata dai due morsetti *m* e *m'*, la costrizione dei quali moderava l'aspirazione e l'efflusso dell' H_2S . Le soluzioni acide venivano preparate aggiungendo alla soluzione del sale, quantità variabili di un'altra soluzione ad acidità nota e di ugual titolo

(¹) Comptes Rendus, 143, 678 (novembre 1906).

rispetto al sale. Delle varie soluzioni si è sempre sperimentato su di un ugual volume. Nelle varie serie si sperimentava prima la soluzione neutra, sottoponendola alla pressione minima raggiungibile con il nostro apparato (15 mm.). Si procedeva poi alle soluzioni ad acidità crescente: per ciascuna si cominciava a provare la pressione alla quale si iniziava la precipitazione per la precedente, e si aumentava grado a grado la pressione, ad esempio di 5 in

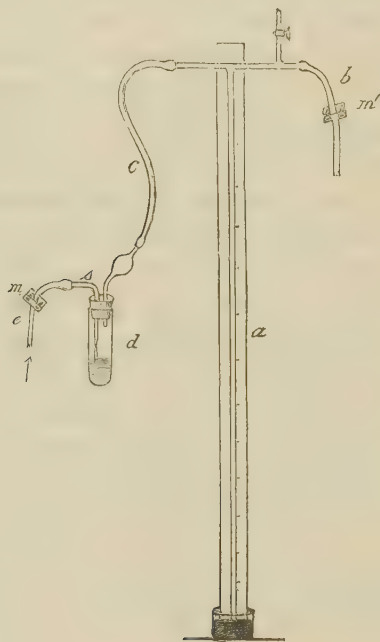


FIG. 1.

5 mm., stazionando nei vari punti per un tempo più o meno grande; per le pressioni maggiori si procedeva di 20 in 20 mm. per tempi molto lunghi per avere una maggiore sicurezza nei dati e per fuorviare per quanto era possibile quei fenomeni di tempo, dei quali dicemmo sopra. Ciascuna cifra abbiamo desunto da numerose prove concordanti. Per soluzioni che furono sottoposte molto a lungo alla corrente gassosa, verificammo il titolo, per assicurarci che non fossero avvenute variazioni di concentrazione, soprattutto nel caso di soluzioni cloridriche, per l'acido: infatti non osservammo variazioni sensibili.

Per ciascuna soluzione noi produciamo due cifre: l'una misura la pressione minima alla quale precipitava la soluzione, l'altra la pressione massima alla quale non precipitava.

Cloruro di Cadmio.

SERIE I. — Soluzioni 0,2 molec. $t = 14^{\circ}$.

1.	Soluzione neutra già precip. a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N. HCl già precip	"	15
3.	" " 1 " " precip. fra	"	20-25 *
4.	" " 1,5 " " " "	"	35-40
5.	" " 2 " " " "	"	87-92
6.	" " 2,5 " " " "	"	200-220
7.	" " 3 " " " "	"	570-590
8.	" " 3,5 non precip. a "	"	760

SERIE II. — Soluz. 0,1 molec. $t = 14^{\circ}$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. lievemente	"	15
3.	" " 1 " " fra	"	20-25 *
4.	" " 1,5 " " " "	"	60-65
5.	" " 2 " " " "	"	140-150
6.	" " 2,5 " " " "	"	310-330
7.	" " 3 non precip. a	"	760

SERIE III. — Soluzioni 0,05 mol. $t = 14^{\circ}$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. fra	"	15-22
3.	" " 1 " " " "	"	30-35
4.	" " 1,5 " " " "	"	80-85
5.	" " 2 " " " "	"	225-235
6.	" " 2,5 " " " "	"	540-560
7.	" " 2 non precip. a	"	760

SERIE IV. — Soluzioni 0,025 molec. $t = 13^{\circ}$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. fra	"	30-35
3.	" " 1 " " " "	"	60-65
4.	" " 1,5 " " " "	"	130-140
5.	" " 2 " " " "	"	340-360
6.	" " 2,5 non precip. a	"	760

Come si vede per il cloruro di Cd, non raggiungemmo mai il limite, esso è al di sotto di 15 mm. In questo gruppo di esperienze esiste un'ano-

malia: le due soluzioni 3° delle due prime serie, pur possedendo una diversa concentrazione di sale, precipitano ad una stessa pressione. Si potrebbero invocare qui molte influenze, ma noi preferiamo attribuire il fatto all'incertezza delle determinazioni per pressioni così basse e forse poco diverse, col nostro apparecchio.

Solfato di zinco.

SERIE I. — Soluzioni 0,2 molec. $t = 19^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2 N H_2SO_4	precip. fra	. .	mm.	130-140
2.	"	"	0,4 " "	" "	"	210-220
3.	"	"	0,6 " "	" "	"	390-410
4.	"	"	0,8 " "	" "	"	540-560
5.	"	"	1 " "	" "	"	620-640

SERIE II. — Soluzioni 0,1 molec. $t = 19^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2	precip. fra	mm.	150-160
2.	"	"	0,4 " "	"	320-330
3.	"	"	0,6 " "	"	490-510
4.	"	"	0,8 " "	"	610-630
5.	"	"	1 precip. lievemente a	. .	"	760

Cloruro di zinco.

SERIE I. — Soluzioni 1 molec. $t = 13^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,1 N . HCl	precip. fra	. .	mm.	50-55
2.	"	"	0,2 " "	" "	"	95-105
3.	"	"	0,4 " "	" "	"	210-220
4.	"	"	0,6 " "	" "	"	310-330
5.	"	"	0,8 " "	" "	"	480-500
6.	"	"	1 non precip. a	"	760

SERIE II. — Soluzioni 0,01 molec. $t = 16^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2 N	precip. fra	mm.	170-80
2.	"	"	0,4 " "	" "	"	380-400
3.	"	"	0,6 " "	" "	"	620-650
4.	"	"	0,8 " non precip. a	"	770

Le misure che riguardano il solfato di Zn non presentano nessuna eccezione. Quelle riguardanti il cloruro non possono considerarsi così esatte come tutte le precedenti: si sa quanto sia difficile preparare soluzioni pure

di ZnCl_2 , se esenti da un eccesso d'acido, non sempre da ossicloruro. Per le misure riguardanti questo sale facciamo quindi le nostre riserve, e le pubblichiamo come dati preliminari.

Esperienze ad alta pressione. — Per produrre elevate pressioni si riprese il primo mezzo ⁽¹⁾, l' H_2S liquido. Nell'intento di eseguire misure venne però costruito l'apparecchio rappresentato dalla fig. 2. Le due provette *a* e *b* congiunte per mezzo della tubulatura metallica *c*, erano fissate ad

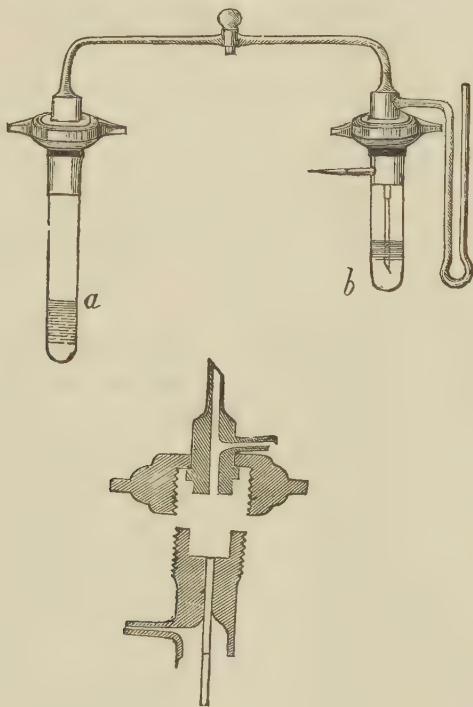


FIG. 2, 3.

essa per mezzo di guarniture metalliche con viti a pressione. Nella *a* si poneva l' H_2S liquido, nella *b* la soluzione da cimentare. La guarnitura della *b* recava un manometro ad aria compressa, un capillare d'efflusso *d*, ed un tubicino pescante nel liquido; la disposizione di queste parti è rappresentata dalla fig. 3.

La pressione si faceva variare variando la temperatura, con bagno frigorifico intorno alla *a*. Anche qui si cercava di stazionare più a lungo che fosse possibile nei vari gradi successivi di pressione. Per le pressioni non troppo elevate, tenendo il capillare aperto si poteva far gorgogliare il gas regolarmente, ma per le pressioni maggiori il capillare venne chiuso. Si sot-

(1) Bruni e Padoa, loc. cit.

toposero alla pressione sempre 5 cm. di soluzione, che veniva dapprima saturata a pressione ordinaria con H_2S ;

Solfato ferroso.

Soluzioni 1 molec. $t = 22^\circ$.

1.	Soluzione neutra precip. fra	cm.	20-30	
2.	" acida $\frac{1}{250}$ N, H_2SO_4 precip. fra . . "	73-75	atm.	0,98
3.	" " $\frac{1}{200}$ " " " " . . "	210-230	"	2,7
4.	" " $\frac{1}{150}$ " " " " . . "	326-348	"	4
5.	" " $\frac{1}{100}$ " " " " . . "	430-461	"	5,5
6.	" " $\frac{1}{50}$ " " " " . . "	700-741	"	9,2

Questa serie di misure comincia con due termini stabiliti con l'apparecchio precedente. Notevole è la determinazione del limite per la soluzione neutra, unico caso, perchè per soluzioni neutre non fu mai prima raggiunta. Certo noi non diamo un assoluto significato a queste cifre; troppo complessi procedono i fenomeni e troppo semplici furono i mezzi da noi adoperati per lo studio di essi.

Specialmente le misure ad alta pressione saranno affette d'errori in eccesso. Però a noi sembra che esse illustrino i fenomeni almeno in via relativa; e pur ammettendo che intervengano i fenomeni di ritardo, illustrano chiaramente che questi non solo sono influenzati dalle concentrazioni dell'acido e del sale (vedi Bruner), ma anche dalla concentrazione dell' H_2S .

Ritentammo di sperimentare anche con il Mn; dalle soluzioni neutre e riccamente concentrate del solfato e del cloruro non riuscimmo ad ottenere precipitato. Cercammo di studiare sali ad acido più debole, soprattutto il formato in soluzioni acide, ma i fenomeni non procedono in maniera ben netta, ed esigono uno studio più profondo.

In base alle considerazioni che ci vennero suggerite dalla nostra ricerca, noi intendiamo non solo di approfondire lo studio nel senso già iniziato, ma di estenderlo anche sui seguenti punti:

I. Riprendere in varî casi lo studio degli equilibri fra soluzioni saline e solfuri, dal punto di vista moderno.

II. Esaminare se è possibile impedire o far retrocedere l'idrolisi di certi solfuri.

III. Verificare se è possibile determinare le condizioni d'esistenza dei solfidrati dei metalli pesanti.

Geologia. — *Contemporaneità dei depositi vulcanici e glaciali in provincia di Roma.* Nota di GIOTTO DAINELLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

Che ghiacciai sieno un tempo esistiti sui monti della provincia di Roma, espresse, credo, per il primo, l'ipotesi il Viola (¹), quando, descrivendo il Monte Castello, il quale si inalta nella valle del Sacco sopra a S. Nicola, attribui, per quanto dubbiosamente, una origine morenica al potente conglomerato che lo costituisce; supponendo, per la possibile esistenza di ghiacciai, una maggiore elevazione degli Ernici durante il quaternario.

Che in tale gruppo montuoso la degradazione sia avvenuta, nei tempi recenti, in misura tanto notevole, come sarebbe necessario ammettere per spiegarsi la presenza di ghiacciai, data la loro attuale elevazione; che il conglomerato del Monte Castello sia veramente morenico, o non piuttosto fluviale; e che esso, se pure di origine glaciale, possa trovare origine in antiche vedrette o lingue di ghiaccio, annidate in altri monti, più propizi di quel che gli Ernici non fossero, — non intendo investigare in questa Comunicazione, con la quale invece voglio dar conoscenza di altre, e sicure, tracce glaciali, da me osservate in provincia di Roma.

La conca di Filettino, nell'alta valle dell'Aniene, mostra infatti in tutti i suoi caratteri morfologici una impronta speciale, che è impossibile spiegare sotto l'influenza degli attuali agenti esterni.

Data la costituzione rocciosa, essenzialmente calcarea, un fatto, che a prima vista colpisce, si è la mancanza quasi assoluta di quelle forme superficiali che coi fenomeni carsici si ricollegano; mancanza che subito salta agli occhi, quando si paragoni la morfologia delle circostanti regioni, del piano di Arcinazzo, per esempio di località tipica. Eppure fenomeni carsici, nel lato senso della parola, non mancano; e la quasi assoluta assenza di acque superficiali in tutta la conca di Filettino ne è una prova; solo in cima alla vallecchia terminale, che chiamasi Fosso della Moscova, si trova una piccola sorgente (1617 m.), l'unica in tutto il bacino; la quale, dopo una decina di metri di corso, — si noti bene, — artificiale, sparisce nuovamente nel terreno. Altre sorgenti, ed abbondanti, si hanno solo proprio nel mezzo del paese di Filettino, sotto un erto salto roccioso, dal quale il bacino, — una tipica valle a sacco, — è limitato alla sua estremità aperta.

(¹) G. Viola, *Osservazioni geologiche nella valle del Sacco in provincia di Roma e studio petrografico di alcune rocce*, Boll. del R. Comit. Geol. d'It., 1896, vol. 37, pag. 35.

Dunque, regione carsica è questa certamente; ma vi mancano del tutto quelle specialissime forme superficiali, che dei terreni carsici sono caratteristiche.

Ma se si osserva la conca di Filettino, ancora un altro contrasto verrà fatto di notare, tra le sue dimensioni cioè, che, nella valle Granara la quale quasi per intero la costituisce, sono abbastanza grandi, quali si convengono ad una valle già di molto progredita nel ciclo di sua formazione, e le sue forme, le quali, presentando, dovunque, sulle cime e sui fianchi dei monti, curve convesse, dimostrano che siamo decisamente al di fuori di una regione tipicamente valliva.

Le quali due osservazioni bastano già di per sè a dimostrare che la morfologia della conca di Filettino dipende da una causa eccezionale, agente nel passato; giacchè quelle attuali non valgono a spiegarla. Ed un esame più dettagliato riesce a confermare ed a meglio specificare questa prima ipotesi.

I fianchi convessi dei monti, i quali raggiungono nel Monte Viglio la massima loro altezza (2156 m.), ma costituiscono del resto, tutto attorno, una cresta di rado e di poco inferiore ai due mila metri, si mostrano ripetutamente incisi da nicchie, più o meno profonde, più o meno ben conservate, ma che tutte, pei loro caratteri, non potendosi ascrivere nè all'azione di acque correnti, nè di frane, nè di fenomeni carsici, debbonsi sicuramente riconoscere come circhi glaciali. L'altezza del loro fondo è varia; ma è chiaro l'aggruppamento in due serie, in ciascuna delle quali le differenze di livello sono assai piccole, e per le quali si possono assumere le quote medie di 1400 e di 1650 metri.

Il Fosso della Moscosa, nel quale pure si possono riconoscere circhi corrispondenti a questi due ed anche ad un terzo livello, intermedio, presenta ancora un nuovo carattere, non meno importante: i suoi fianchi si mostrano sempre più o meno incurvati, convessi in alto, concavi in basso, riunendosi poi nel fondo con una superficie quasi pianeggiante, nella quale è inciso uno stretto solco torrentizio. Le sue dimensioni, se pure diminuiscono, assolutamente, dal suo sbocco nella valle Granara, via via che lo si risalga, presentano pertanto delle alternanze, corrispondenti ad alternate variazioni del suo pendio: cioè, a tratti meno inclinati corrispondono sezioni più ampie e viceversa. Dati questi caratteri non è davvero a ritenersi tipica valle d'erosione acqua il breve Fosso della Moscosa. Infatti l'erosione dell'acqua si fa primitivamente in forma di solchi, e la corrosione è limitata al letto del torrente; donde deriva che nel dominio erosivo un fiume forma una incisione la cui sezione è a V. Qui invece, in tutte le sezioni del Fosso della Moscosa, il profilo costante è quello di una U, più o meno aperta. Ora, tutte le valli montane, dove abbia avuto corso una massa di ghiaccio, la quale sempre divide la sua azione corrosiva sopra più larga superficie, a differenza di ciò

che fanno le acque correnti, presentano in genere una sezione a trogolo, mentre le pareti opposte nelle altezze medie cadono maggiormente inclinate, e si uniscono in un fondo più o meno pianeggiante. Il Fosso della Moscosa appare dunque modellato da una massa di ghiaccio, la quale, esagerando preesistenti inuguaglianze del fondo, ne ha fatto una tipica valle a gradini.

Tutto il fondo dell'ampia valle Granara, come il vicino vallone di Vaglie (sottoposto alla cresta del Monte Pratiglio), è costituito da un potente e saldo conglomerato, il quale dalle case di Filettino si estende fin presso lo sbocco del Fosso della Moscosa, dove raggiunge la quota di 1200 metri.

Questo conglomerato, ritenne l'attenzione del Viola (¹), che, dopo averlo minutamente e con esattezza descritto nella sua costituzione ed estensione, ne volle riconoscere l'origine in un grande lago quaternario, sbarrato, a valle, là dove adesso l'Aniene passa la stretta della Costa Lunga.

Già i caratteri dei materiali costituenti questo conglomerato, e sopra tutto della loro distribuzione, caratteri che io stesso ho dovuto riconoscere non dissimilmente da come ha fatto e ridetto il Viola, escludono di per sè una origine lacustre. Poi, la mancanza assoluta di tracce di una linea di riva, come è prodotta dai così detti laghi aperti, ad uno dei quali il presunto lago avrebbe dovuto corrispondere; e specialmente il solco, che si può intravedere, inciso nel calcare in posto, sotto al conglomerato, e che vale a provare che innanzi alla deposizione di questo le condizioni idrografiche della conca di Filettino non dovevano essere molto differenti dalle attuali; ed altre considerazioni ancora, riguardanti i caratteri dei *poljen* inondati (come avrebbe dovuto essere morfologicamente il lago, supposto, di Filettino), fanno escludere sempre, per il grande conglomerato, una origine lacustre.

Esso invece presenta tutti i caratteri di un deposito formatosi per opera di un fiume divagante; però, se si paragona la sua estensione longitudinale, di circa quattro chilometri, e la sua potenza, con la lunghezza della piccola valle a monte del conglomerato stesso, la quale non raggiunge i tre chilometri, — anche ammettendo qui un corso d'acqua poderoso, non si vedrebbe proporzione adeguata tra causa ed effetto. E tanto più, che un fiume di grande portata mal possiamo immaginare, considerando l'odierna assoluta siccità della regione e la esiguità del solco torrentizio anteriore al deposito del conglomerato. Dunque se questo, date le attuali condizioni climatiche ed idrografiche della regione, non può trovare origine in un'azione esclusivamente fluviale, si dovrà ricorrere all'ipotesi di condizioni diverse, ora cessate, quali ci ha indicato l'osservazione morfologica dei monti che ci circondano, e spiegarlo con un'origine fluvio-glaciale.

(¹) G. Viola, *La struttura carsica osservata in alcuni monti calcarei della provincia romana*, Boll. del R. Comit. Geol. d'It., 1897, vol. 28, pp. 178-179.

Oltre al grande conglomerato, altri depositi, questi però assai più limitati, si possono osservare nella conca di Filettino, e cioè nel Fosso della Moscosa, sotto al Monte Viglio e nel vallone di Vaglie. Essi, dai caratteri generali degli elementi che li costituiscono e dalla positura loro, si mostrano già come morene; ma tale natura poi è manifestamente provata dalla presenza abbastanza frequente di tipici ciottoli lisciati e striati. L'altezza di tali depositi morenici è attorno ai 1540 metri.

Da quanto ho sommariamente esposto si deduce che nel bacino di Filettino si hanno tracce di due successive glaciazioni: la prima probabilmente ha originato ghiacciai di circo al livello di 1400 metri, e nel Fosso della Moscosa un ghiacciaio vallivo, che verosimilmente doveva giungere con la sua fronte presso ai 1200 metri di altezza, là dove appunto ha principio il grande conglomerato fluvio-glaciale; la seconda ha dato luogo solo a vedrette più alte, attorno ai 1650 metri, con le quali sono in evidente rapporto i sottostanti depositi morenici.

Dei molti metodi escogitati per calcolare il limite attuale delle nevi perpetue, non uno, forse, si può applicare con esattezza nel caso di antiche glaciazioni. Anche il metodo di Höfer, usato generalmente per riconoscere i limiti nei vari gruppi montuosi della Penisola Balcanica, nei quali sono state riconosciute tracce glaciali, se tende a dare valori errati per difetto nel caso di ghiacciai vallivi, come ha dimostrato il Richter, tende d'altra parte a fornire cifre errate per eccesso nel caso di ghiacciai di circo, come avrò modo altrove di chiarire. Del resto, esso sarebbe insufficiente per la glaciazione inferiore del bacino di Filettino, della quale non si sono conservate morene.

Così che, seguendo il Richter, il quale è venuto alla conclusione che circhi pianeggianti occupati da ghiacciai rappresentino abbastanza bene, con la loro elevazione, il limite delle nevi, possiamo accettare le quote di 1400 e di 1650 metri, avvertendo però che esse rappresentano soltanto i limiti orografici, mentre quelli climatici, per le speciali condizioni topografiche della regione, dovettero essere naturalmente alquanto superiori.

La differenza che intercede tra i due limiti è di 250 metri. Anche nella Penisola Balcanica sono state spesso citate due glaciazioni successive: una con ghiacciai vallivi, l'altra con ghiacciai di circo; però la differenza dei rispettivi limiti delle nevi non è stata data per i singoli gruppi montuosi; quindi non si potrebbe dire quali analogie possano esservi con quanto abbiamo osservato nell'Appennino di Roma. Certo però nei Carpati meridionali tale differenza tra i due limiti delle nevi è stata determinata dal De Martonne intorno ai 250 metri: cifra perfettamente concordante con quella da noi determinata nella conca di Filettino.

Del resto credo che, per adesso almeno, non si possa far paragoni sincronici fra le glaciazioni della Penisola Balcanica (come lo Cvijic ha tentato)

e dell'Appennino con quelle delle Alpi, ben note dagli studi specialmente di Penck e di Brückner; rimanendo per ora incertezza se le due glaciazioni balcaniche ed appenniniche debbano corrispondere ai due periodi di Riss e di Würm, riconosciuti nelle Alpi, o non piuttosto a due stadii del periodo di Würm.

Ma un'altra conclusione assai più importante sono in grado di fare: quella appunto per la quale, forse più specialmente, ho intrapreso le mie escursioni nell'alta valle dell'Aniene per consiglio del prof. Carlo De Stefani.

Esaminando al microscopio i materiali sottili i quali costituiscono per la massima parte le morene corrispondenti alla seconda glaciazione, vi si può riconoscere, dentro ad una massa fangosa principale di detriti calcarei, degli elementi per lo più frammentizi, e cioè: feldspato, probabilmente plagioclasico, magnetite, ferro titanato, mica scura, pirosseno verde, brunastro o nero, olivina, e poi, abbondanti più che tutti, cristalli di un minerale caolinizzato, nei quali è supponibile una originaria natura leucitica.

I quali minerali, se sono facilmente riconoscibili come vulcanici, fanno d'altra parte supporre che sieno provenuti dal vulcano laziale, dal quale appunto essi sono stati descritti dal Sabatini.

Comunque sia, riserbandomi di continuare ancora le già intraprese ricerche, sta fin da adesso il fatto della assoluta contemporaneità nell'Italia centrale di fenomeni glaciali e di manifestazioni vulcaniche: contemporaneità la quale, se pure era già stata per molti argomenti supposta, non era però peranco stata provata.

E più particolarmente si può dire che il vulcano laziale, se ad esso appartengono i minerali ora citati, ha fatto certa eruzione durante il periodo glaciale di Würm; giacchè le sue ceneri, trasportate dai venti, si sono depositate sui ghiacci della seconda glaciazione dei Simbruini.

Le quali conclusioni ho creduto interessante di presentare adesso come Comunicazione preliminare di uno studio, la cui importanza, non piccola per la recente storia geologica dell'Italia peninsulare, mi auguro ancora accresciuta da ulteriori, prossime ricerche.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI FREIBURG i B., GENÈVE, GIESSEN, HARLSRUHE,
KIEL, KÖNIGSBERG, STRASSBURG, UPSALA e WÜRZBURG.

I. — FREIBURG i. B.

- ANSCHÜTZ A. — Versuche über den Einfluss des Lichts auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen. Mit Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalo-genaten. Freiburg, 1905. 8°.
- ARNDT A. — Das Lebensalter der Myom-kranken in seiner Bedeutung für die Indikationsstellung zum operativen Eingriff. Freiburg, 1906. 8°.
- ARONADE O. — Die Alkoholpsychosen in der psychiatrischen Klinik zu Freiburg i B. 1887-1905. Freiburg, 1905. 8°.
- AXENFELD T. — Serumtherapie bei infectiösen Augenerkrankungen. Freiburg, 1905. 4°.
- BAYER H. — Ueber Herpes zoster ophthalmicus und Unfall. Freiburg, 1906. 8°.
- BAYER R. — Zur Frage der Luftembolie. Freiburg, 1906. 8°.
- BERGMANN J. — Die operative Behandlung des durch chronische Blepharitis entstandenen Ektropiums. Berlin, 1906. 8°.
- BIEBER A. — Ein Beitrag zur recidivierenden Glaskörperblutung und ihrer Behandlung durch Carotisligatur. Berlin, 1906. 8°.
- BLOCK G. — Zur Morbidität und Mortalität im Wochenbett. Statistische Beiträge zur dem Material der Universitätsfrauenklinik zu Freiburg i. B. von den Jahren 1899-1903. Freiburg, 1906. 8°.
- BLUMENFELD T. — Zwei Fälle von papillären Sarkom der Chorioidea. Berlin, 1905. 8°.
- BLUMENSTOCK G. — Ein Fall von Myelocystocele. Freiburg, 1905. 8°.
- BOGEL H. — Zur Kenntnis der Derivate aromatischer Ketone und Aldehyde mit mehrwertigem Jod. Freiburg, 1905. 8°.
- BORCHERS. F. — Beitrag zur elektrolytischer Reduktion aromatischer Nitro-körper. Freiburg, 1905. 8°.
- BRAÜTIGAM A. — Ueber reflektorische Pupillenstarre nach Contusio bulbi und nach Kopfverletzungen, Freiburg. 1906. 8°.
- CARL R. — Ueber Darmverschluss durch Gallensteine. Freiburg, 1905. 8°.
- COHN H. — Myom und Gravidität. Egeln, 1906. 8°.
- COHN L. — Zur Frage der Umwandlung der menschlichen Tuberkel-bazillen im Organismus des Frosches. Freiburg, 1906. 8°.
- DAEMISCH G. — Zur Kenntnis des o-Tolylaldehyds. Freiburg, 1905. 8°.
- DAIGGER O. — Sterblichkeit der Mütter und Kinder bei Eklampsie und Placenta praevia. Freiburg, 1905. 8°.
- DEWITZ O. v. — Beiträge zur Hilffschulfrage. Freiburg, 1905. 8°.
- DÖBLIN A. — Gedächtnisstörungen bei der Korsakoffschen Psychose. Berlin, 1905. 8°.
- DORN J. — Sterblichkeit der Kinder bei Beckenend- und Querlagen in der Frauenklinik zu Freiburg i. B. in den letzten 20 Jahres. Freiburg, 1905. 8°.
- DÜBBERS W. — Beitrag zur Tränen-sackextirpation. Freiburg, 1905. 8°.
- EMMINGHAUS B. — Ein Fall von trichterförmig verengtem Becken. Aachen, 1906. 8°.
- ENGLAENDER H. — Ueber Pupillenstarre im hysterischen Anfälle. Aachen, 1906. 8°.
- FABIAN R. — Beitrag zur Wirkung des

- Tetanus-Antitoxins beim Tetanus des Menschen. Berlin, 1906. 8°.
- GARHAMMER C. — Thrombose im Gebiete der Vena centralis retinae. Freiburg, 1905. 8°.
- GATTENBERG G. — Drei Fälle von Luxatio sub talo. Karlsruhe, 1906. 8°.
- GEEST W. — Untersuchungen über die Erzielung eines möglichst geringen Keimgehaltes in der Luft des Operationsraumes ausgeführt in Operationsaal der Freiburger Frauenklinik. Freiburg, 1906. 8°.
- GOETSCH W. — Ueber den Einfluss von Karzinommetastasen auf das Knochengewebe. Freiburg, 1906. 8°.
- GOLDBERG H. — Ueber hysterische Amaurose. Berlin, 1905. 8°.
- GRAF H. — Ueber sympathische Ophthalmie, besonders sympathische Netzhautablösung und vollständige Heilung des sympathisierenden und sympathisierten Auges. Freiburg, 1905. 8°.
- GRISSLICH O. — Ein Fall von Osteomalacie sechs Jahre nach doppelseitiger Castration. Freiburg, 1905. 8°.
- GUGELBERGER F. X. — Ueber Eklampsie an der Freiburger Universitäts-Frauenklinik. Freiburg, 1906. 8°.
- HACK R. — Blutige Reposition veralteter und verwachsener Ellbogengelenksluxationen. Freiburg, 1905. 8°.
- HARTER H. — Ueber p-Aethylphenylhydrazin, Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-p-Aethyl-Phenylhydrazin und Derivate derselben. Freiburg, 1904. 8°.
- HARTMANN H. — Ueber jodometrische Oxydationsagentien. Stuttgart, 1906. 8°.
- HELLMANN A. — Differentialdiagnose zwischen Arteriosclerotischer Geistesstörung und progressiver Paralyse. Freiburg, 1905. 8°.
- HEROLD F. — Ueber Dioxypropenylcarbonsäure (α, γ -Dioxypropan α, α, γ -Tricarbonsäure) und α, γ -Dioxyglutarsäure. Freiburg, 1905. 8°.
- HIRSCH Käte. — Zur Frage der Frühperforation der Membrana Descemeti bei eitrigter Keratitis. Berlin, 1905. 8°.
- HIRSCH L. — Ueber die idiopathische sogenannte primäre abscedierende Paraneuphritis bei Kindesalters. Freiburg, 1905. 8°.
- HIRSCHBERG M. — Ueber die Erfolge der operativen Behandlung der Peritonealtuberculose in den letzten 15 Jahren. Freiburg, 1905. 8°.
- HOLLÄNDERSKY S. — Zur Kasuistik der Nabeltumoren. Freiburg, 1905. 8°.
- HUBER A. — Beiträge zur Kenntnis der Glazialerscheinungen im südöstlichen Schwarzwald. Stuttgart, 1905. 8°.
- HUCKLENBROICH P. — Ueber einen Fall von Osteom nebst Mucocoele der Stirnhöhle, sowie über einen Fall von Sarkom des Siebbeins. Freiburg, 1905. 8°.
- KANTOROWICZ W. — Ueber die Senkung der Gebärmutter während Schwangerschaft. Freiburg, 1906. 8°.
- KAUERT E. — Ueber Retroflexio uteri puerperalis. Freiburg, 1906. 8°.
- KNOFF H. — Ueber die Behandlung der varikösen Unterschenkelgeschwüre mit Berücksichtigung der Entstehung von Varicen. Berlin, 1906. 8°.
- KOCH M. — Ueber partus praecipitatus. Freiburg, 1905. 8°.
- KÖPKE OTTO. — Ueber o-Chinolylyketone und ihre Derivata. Freiburg, 1906. 8°.
- KÜSTER E. — Ueber Kaltblütertuberkulose. Leipzig, 1905. 8°.
- KUTZINSKI A. — Zur Frage der Zeugnisfähigkeit bei Psychosen. Freiburg, 1905. 8°.
- LANGMUIR F. L. — Ueber die quantitative Bestimmung des Chroms auf gewichtsanalytischen und kolorimetrischen Wege. Freiburg, 1906. 8°.
- MARGOLIN M. — Intermittierendes Hinken. Freiburg, 1905. 8°.
- MARTIN K. — Ueber den pathologischen Affekt. Freiburg, s. a. 8°.
- MASCHKE W. O. — Ueber gutartige Duodenalstenosen. Freiburg, 1906. 8°.
- MAYER K. — Ueber traumatische Meningitis. Freiburg, 1905. 8°.
- MEDOW M. — Sympathicus-Resection bei Glaucom. Freiburg, 1905. 8°.
- MOLINA-CASTILLA I. — Knochenverände-

- rungen bei Rachitis. Freiburg, 1905. 8°.
- MONIER-WILLIAMS G. W. — Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaktion zur Synthese von Aldehyden. Freiburg, 1905. 8°.
- NEBEL W. — Ein Fall von traumatisch entstandenem Angioma meningeale venosum des linken Stirnhirnes mit besonderer Berücksichtigung des Ausgangs von Schädeltraumen in Geschwülste und in Porencephalie. Elberfeld, 1905. 8°.
- NEUBERG W. — Ueber den Geburtsverlauf bei engem Becken. Hannover, 1906. 8°.
- NEUMANN R. — Ein Fall von transitorischer Aphasie bei tuberkulöser Meningitis. Berlin, 1905. 8°.
- PERL K. — Ueber conjugale Tabes mit besonderer Berücksichtigung der Augensymptome. Berlin, 1906. 8°.
- PHILIPP J. — Ueber Bromderivate des p-Toluchinolins und über p-Chinolin-aldehyd. Freiburg, 1906. 8°.
- PINCZOWER A. — Beiträge zur Kenntnis zur Globulinurie bei Kindern. Rati-bor, 1905. 8°.
- POTT P. — Studien über die Dissoziationen von Calcium-, Strontium- und Baryum Karbonat. Freiburg, 1905. 8°.
- RAHE H. F. — Die Resultate der wegen chronischer Tuberkulose der Niere vorgenommenen Nephrectomien. Bonn, 1905. 8°.
- REICHENHEIM O. — Ueber die Elektrizitätsleitung einiger natürlich-kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. Freiburg, 1905. 8°.
- REIF G. — Beiträge zur Kenntnis der ana-Oxychinolone. Freiburg, 1906. 8°.
- ROHRER H. — Ein Fall von Narben-Carcinom nach alter complicierter Fractur. Freiburg, 1904. 8°.
- RUBIN J. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Berlin, 1905. 8°.
- RUMELY E. A. — Ueber die Beziehungen der Appendicitis zu den weiblichen Generationsorganen. Freiburg, 1906. 8°.
- SACHS H. E. — Ueber die Aetiologie und Therapie der vaginalen Atresieen. Berlin, 1905. 8°.
- SALINGER F. — Ueber intrauterine Verblutung des Kindes bei Placentarläsion. Berlin, 1906. 8°.
- SCHENK T. — Ueber eine operativ entfernte Lebergeschwulst. Freiburg, 1905. 8°.
- SCHIEPAN W. — Ueber Ovarienimplantation. Berlin, 1905. 8°.
- SCHMIDT A. — Ueber die Todesursachen der Kinder während der Geburt. Berlin, 1905. 8°.
- SCHNEIDER K. — Ueberführung der Persulfocyanssäure in Dithiobiurete und Triazole. Freiburg, 1906. 8°.
- SCHNITTER A. — Ueber leukämische und pseudoleukämische Hautveränderungen. Freiburg, 1906. 8°.
- SCHOLTZ T. — Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Fett-aromatische Ketone. Freiburg, 1905. 8°.
- SCHORIGIN P. — Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Tribolumineszenz. Freiburg, 1905. 8°.
- SCHWEITZER B. — Ueber Knorpel- und Knochenbildung in der Gaumenmandeln. Freiburg, 1905. 8°.
- SEIDLITZ W. v. — Geologische Untersuchungen im östlichen Raetikon. Freiburg, 1906. 8°.
- SICHEL M. — Zur Behandlung frischer Harnröhrenverletzungen. Freiburg, 1906. 8°.
- SOMMER E. — Die nicht auf den Meeresspiegel reduzierten Jahres-, Januar-, April-, Juli- und Oktober-Isothermen Deutschlands. Mannheim, 1905. 8°.
- STAHL H. — Herz und Schwaagerschaft. Freiburg, 1906. 8°.
- STEIN G. — Ueber Cholesterin. Freiburg, 1905. 8°.
- STILLER M. — Zur Kenntnis der Grignard'schen Reaktion. Freiburg, 1905. 8°.
- STEINBRÜCK W. — Die chirurgische Behandlung des Magengeschwürs. Freiburg, 1905. 8°.
- THIELEN H. — Ueber die Sterblichkeit früh- und rechtzeitig geborener Kinder in den ersten neun Wochenbettstagen. Freiburg, 1905. 8°.

- THILENIUS R. — Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Aldehyde. Freiburg, 1905. 4°.
- THOMA E. — Ueber das Wärmeleitungsproblem bei wellig begrenzter Oberfläche und dessen Anwendung auf Tunnelbauten. Karlsruhe. 1906. 8°.
- TRAUTWEIN H. — Ueber tuberkulöse Caries der Orbitalknochen. Freiburg, 1906. 8°.
- TRAUTZ M. — Studien über Chemilumineszenz. Leipzig, 1905. 8°.
- UCKE A. — Ueber Derivate des Parajodbenzaldehydes. Freiburg, 1905. 8°.
- VOGEL F. — Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Xerosebacillen im Glaskörper von Kaninchen (bei gegen Diphtherie immunisierten und nicht immunisierten Tieren). Freiburg, 1906. 8°.
- WACKERS R. — Ueber einen Fall von Myoklonie. Freiburg, 1906. 8°.
- WACHTER O. E. — Ueber einen Fall von erworbener Dislokation und Atrophie einer Niere. Freiburg, 1905. 8°.
- WEINGAERTNER M. — Ein Beitrag zur operativen Reklination der Katarakt. Freiburg, 1906. 8°.
- WILCKENS O. — Die Meeresablagerungen der Kreide und Tertiärformation in Patagonien. Stuttgart, 1905. 8°.
- WIRTH F. — Ueber die Elementarteiler einer linearen homogenen Substitution. Freiburg, 1906. 8°.
- WITTE E. — Beiträge zur Kenntnis der Azochinoline. Freiburg, 1905. 8°.
- WOLFF P. W. — Ueber traumatische Haematomyelie. Freiburg, 1906. 8°.
- WOLFSON F. — Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Aldehyde. Freiburg, 1905. 8°.
- ZACHARIAS K. — Ueber Mortalität und Morbidität bei Placenta praevia (Aus der Freiburger Universitäts-Frauenklinik). Berlin, 1906. 8°.
- ZEIKEL H. — Ueber die im Organismus herrschenden Molekularkräfte. Berlin, 1905. 8°.
- ZOEPPRITZ K. — Geologische Untersuchungen im Oberengadin zwischen Albulapass und Livigno. Freiburg, 1906. 8°.

II. — GENÈVE.

- ADERT M. J. — Contribution à l'étude de l'Atrophie cérébrale. Genève, 1906. 8°.
- ARCIS H. E. (D') — Un cas de kyste vrai du fémur — Etude sur les kystes des os longs. Gand, 1906. 8°.
- AUDEOD G. E. — Des maxima et de la vitesse d'ascension des Températures utilisées en Clinique. Genève, 1906. 8°.
- BASADONNA N. — Etude sur la solubilité dans l'eau des malates alcalino-terreux et quelques essais sur le dosage de l'acide malique. Genève. 1906. 8.
- BEAU P. F. — Contribution à l'étude de la pression artérielle chez la femme à la fin de la grossesse, pendant l'accouchement et les suites de couches. Genève, 1906. 8°.
- BERNHARD H. — I. Recherches sur quelques dérivés du Biphenylméthylolid — II. Recherches sur la Méthylation de quelques dérivés de l'Antraquinone. Genève, 1905. 8°.
- BONNEFOY M. — Simulatin et aliénation (Analyse de quatorze cas cliniques). Lyon, 1906. 8°.
- BOURCART F. E. — Les Lacs alpins suisses. Étude chimique et physique. Genève, 1906. 4°.
- BRAÏLOWSKY Z. A. — Recherches sur la prétendue efficacité des tractions rythmées de la langue dans l'asphyxie. Genève, 1906. 8°.
- BRISSARD A. — La fréquence du goître à l'Asile de Bel-Air. Genève, 1905. 8°.
- CANTONI H. — Recherches relatives à la décomposition des oxalates alcalino-terreux par les solutions aqueuses des sulfates alcalins. Genève, 1906. 8°.
- CHATZMANN R. — De la bilatéralité du signe de Lasègue dans la sciatique. Genève, 1906. 8°.
- CRAMER A. — Des avantages de l'addition de phosphate disodique au repas d'épreuve. Genève, 1905. 8°.
- CURCHOD H. — Contribution à l'étude des

- niveaux bactériens de Beijerinck. Genève, 1905. 8°.
- DOLEFF N. — Cytodiagnostic des épanchements pleuraux. Paris, 1905. 8°.
- DRZEWIEKA-DOWGIERD A. — Le Narcyl-Étude expérimentale, Genève, 1905. 8°.
- DUNANT G. — Action des alcalis sur les sels quaternaires de la papavérine et quelques notices sur la série quinolinique. Genève, 1906. 8°.
- DUPRAT H. — L'adénopathie trachéobronchique tuberculeuse chez les enfants. Sa fréquence, son expression clinique, son origine, son influence sur le poumon. Genève, 1906. 8°.
- GOLDENBERG-SILBER M. — Grosse tumeur variqueuse congénitale de la paroi thoracique. Genève, 1906. 8°.
- GOTTRAU H. (DE) — Contributions à l'étude des colorants azoxiniques. Genève, 1906. 8°.
- GRANIGG B. — Recherches minéralogiques et pétrographiques sur la partie supérieure de la vallée du « Möll ». Vienne, 1906. 8°.
- GRIGOROFF S. — Contribution à la pathogénie de l'Appendicite. Genève, 1905. 8°.
- GUEORGUIEFF F. — Amino et Oxy-Acridines. Genève, 1906. 8°.
- GUYE H. — La décharge disruptive dans les gaz aux pressions élevées. Genève, 1905. 8°.
- HARRAN E. B. — Ethers éthyliques de quelques phénols et acides aromatiques. Genève, 1906. 8°.
- HENNEBERG H. — L'Anesthésie dite médullaire par les injections intrarachidiennes de stovaïne. Genève, 1905. 8°.
- HUMBERT C. — Contribution à l'étude de l'Ichthyose foetale. Genève, 1906. 8°.
- JOUGUILEVITCH E. — Sur le sarcome primitif des poumons. Genève, 1906. 8°.
- KALACHNIKOFF H. — Du signe de Lasègue en dehors de la sciatique. Ses rapports avec le signe de Kernig. Genève, 1906. 8°.
- KAMPMANN A. — La pathogénie de la Leucocytose digitalique. Genève, 1905. 8°.
- KAYALOF E. — Étude des toxines des pédicellaires chez les oursins. Paris, 1906. 8°.
- KERSCHMANN R. — Des érythèmes dans les méningites aiguës cérébro-spinales. Genève, 1906. 8°.
- LAUBÉ E. — I. Constitutions des éthers monométhylés de l'alizarine. — II. Combinaisons de benzococeroxonium. — III. Tableau d'ensemble des éthers des oxyanthraquinones. Genève, 1906. 8°.
- LEE G. W. — Contribution à l'étude stratigraphique et paléontologique de la Chaîne de la Faucille. Genève, 1905. 4°.
- LESSITCHROFF D. — Contribution à l'étude de l'érysipèle de la face, la fréquence et sa mortalité. Genève, 1906. 8°.
- MATTHEY G. — Recherches synthétiques dans la série des Rosindulines. Berne, 1906. 8°.
- MAYOR E. — La théorie sensorielle de la déviation conjuguée de la tête et des yeux post-hémiplégique. Genève, 1906. 8°.
- MORIN C. — Contribution à l'étude des Malformations congénitales de la main. Genève, 1906. 8°.
- MÜLLHAUPT H. — Untersuchung der durch Einatmung von giftigen oder irrespirablen Gasen in der Schweiz von 1897-1901 vorgekommenen Todesfälle. Bern, 1906. 8°.
- NEIL A.-A. — Recherches dans la série des Azoxines. Genève, 1906. 8°.
- ORNSTEIN S. — La suppléance des capsules surrénales au point de vue de leur richesse en adrénaline. Genève, 1906. 8°.
- PANCHAUD L. — Synthèse de l'Euxanthone. Genève, 1905. 8°.
- PEIFFER S. — Sur quelques dérivés de la Quinoléine. Genève, 1906. 8°.
- PETROFF S. — Étude sur la Dunite, et les Gabros ouralitisés du Cérébriansky. Genève, 1906. 8°.
- PRAGER H. — I. Étude de l'action de l'acide nitreux sur les colorants du type triphénylméthane ou diphenylnaphtylméthane. — II. Étude des produits d'oxydation des 2. 4. diamidophénols. Genève, 1906. 8°.

REH T. — Contribution à l'étude de la pneumographie clinique. Genève, 1906. 8°.

ROATTA G. B. — Contribution à l'étude de la maladie d'Addison. Genève, 1906. 8°.

ROLL C. — Recherches sur la composition chimique des calcaires du Crétacé inférieur des environs de Neuchâtel. Genève, 1906. 8°.

ROMANOVITCH D. — Recherches expérimentales sur l'Isopral et en particulier sur son action cardiovasculaire. Genève, 1905. 8°.

ROMILLY A. T. — Étude sur la différence de potentiel de l'Arc Mercur-Platine. Genève, 1906. 8°.

SANDOMIRSKY K. — De l'évolution de la formule cytologique dans les pleurésies. Genève, 1905. 8°.

TER-GAZARIAN G. — Densités orthobares de l'Acétonitrile et du Propionitrile jusqu'au point de vue critique. Genève, 1906. 8°.

TOVSTEIN M. — La durée des convulsions cérébro-bulbaires et médullaires chez les différentes espèces animales. Genève, 1906. 8°.

VEILLARD J. — Contribution à l'étude du traitement de la Tuberculose Pulmonaire au moyen du sérum antituberculeux des Marmorek. Lausanne, 1905. 8°.

VEYRASSAT A. — De l'emploi de la solution physiologique chaude dans le traitement des ulcères. Genève, 1905. 8°.

YENNAROPOULOS N. — Analyse de quelques cas de folie quérulente. Genève, 1906. 8°.

III. — GIESSEN.

ALLMANN R. — Beitrag zur Kenntnis des ansteckenden Scheidenkatarrhs der Rinder. Esslingen, s. a. 8°.

BAUER G. F. A. — Ueber den Aetherextrakt aus tierischen Serum. Giessen, 1906. 8°.

BAUMANN A. — Die Morbidität im Wochenbette bei praecipitierten Geburten. Marburg, 1906. 8°.

BEHRENS K. — Vergleichende Untersuchungen über das Isophysostigminum sulfuricum (Merck) und das Physostigminum sulfuricum. Stuttgart, 1906. 8°.

BEILING K. — Beiträge zur makroskopischen und mikroskopischen Anatomie der Vagina und des Uterus der Säugetiere. Bonn, 1906. 8°.

BIRKHOVEN J. — Kasuistische Beiträge zur Frage der Ovarialtumoren bei Schwangerschaft. Giessen, 1905. 8°.

BIRNBAUM A. — Beitrag zur Hydrolyse des Natriumphenolats beim Siedepunkt einer wässrigen Lösungen. Giessen, 1906. 8°.

BLANCHE P. — Zur Kasuistik der Augenerkrankungen bei Akne rosacea. Giessen, 1906. 8°.

BÖHM E. — Zur Kenntnis der Fluoride. Giessen, 1906. 8°.

BÖHMER A. H. — Ueber das Aneurysma der pars membranacea septi. Giessen, 1905. 8°.

BONHOFF K. — Bericht über die Wirksamkeit der Universitäts-Augenklinik zu Giessen vom 1. April 1903 bis zum 31. März 1904. Giessen, 1906. 8°.

BRADSHAW L. — Ueber die Komplexität einiger Salze der Mohr'schen Salzreihe. Die Dissociation von Salzen des Typus $(M')_2 M''(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in wässriger Lösung. Giessen, 1906. 8°.

BRAND H. K. — Erfahrungen über Stielstorsion bei Ovarialtumoren und ihre Folgen. Giessen, 1905. 8°.

BRENNEISEN C. — Pharmakologische Beobachtungen über Orcin und Cresorein. Borna-Leipzig, 1905. 8°.

BRÜGGEMANN Joseph. — Ueber Darm-Invagination mit besonderer Berücksichtigung des Kindesalter. Giessen, 1905. 8°.

D'HEIL R. — Beitrag zur Frage des Bakteriengehalts der Milch und des Euters. Berlin, 1906. 8°.

EISENMANN S. — Ueber chronischen Rotlauf beim Schweine. Stuttgart, 1905. 8°.

ENGEL R. — Klinisch-statistische Mitteilungen über die in der Giessener Augenklinik beobachteten Fälle von

- Strabsimus divergens. Giessen, 1906. 8°.
- ENGEL C. — Ueber das Aneurysma der Nierenarterie. Giessen, 1906. 8°.
- FISCHER F. — Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladium Drähten bei der Wasserstoff-Okklusion. Leipzig, 1906. 8°.
- FRANKE E. — Therapeutische Versuche bei Trypanosomenerkrankung. Jena, 1905. 8°.
- GEBB H. — Alypin, ein neues Anästhetikum. Giessen, 1905. 8°.
- GEPP H. — Ueber Inversionssummen. Giessen, 1906. 8°.
- GROHMANN W. — Die Abnormitäten in den Proglottiden der Cestoden, insbesondere der Bothriocephaliden. Giessen, 1906. 8°.
- GÜNTHER E. — Der Chloroformgehalt von Blut, Leber und Niere während der Narkose. Giessen, 1906. 8°.
- HAMERS M. — Verhalten der Halogenverbindungen des Quecksilbers in reinem und in bei 18° mit Wasser gesättigtem Aethylacetat. Giessen, 1906. 8°.
- HEIDRICH K. — Anatomisch-physiologische Untersuchungen über den Schlundkopf des Vogels mit Berücksichtigung der Mundhöhlenschleimhaut und ihrer Drüsen bei Gallus domesticus. Giessen, 1905. 8°.
- HEINHOLD M. — Ueber die Entstehung des Pyropissitis. Berlin, 1906. 8°.
- HERMJOHANKNECHT B. — Ueber Fremdkörper im Innern des Auges. Oelde, 1905. 8°.
- HESSELMANN E. J. — Elektrochemische Reduktion einiger Nitro-Amino-Azo-Verbindungen. Giessen, 1905. 8°.
- HÖFLING R. — Der Aetherextrakt des tierischen Blutes. Giessen, 1906. 8°.
- HOLLANDT R. — Die Zungenaktinomykose des Schweines; neue krenothrixähnliche Fruktifikationsformen des Aktinomyces in der Zunge und in den Tonsillen. Berlin, 1906. 8°.
- HÖLSCHER E. — Der Chloroformgehalt von Blut und Gehirn während der Narkose. Giessen, 1905. 8°.
- HORN R. — Ein Fall von Siderosis Bulbi mit pathologisch-anatomischem Befund. Giessen, 1906. 8°.
- HORNICKEL P. — Vergleichende Untersuchungen über den histologischen Bau der Tranendrüse unserer Haussäugetiere. Giessen, 1905. 8°.
- JANZEN R. — Die Resorption des Jodoforms bei Einspritzung von Jodoformöl. Giessen, 1905. 8°.
- JOHN K. — Nebennierenpräparate mit besonderer Berücksichtigung des Suprarenins und Adrenalins und deren Verwendung in der Tierheilkunde. Borna-Leipzig, 1906. 8°.
- JUNGMAHN B. — Die in der Giessener Frauenklinik in den Jahren 1892-1900 ausgeführten Ovariectomien bei Tumoren des Ovarium mit besonderer Berücksichtigung des Dauererfolges. Giessen, 1905. 8°.
- KAHN K. — Zur Casuistik der Pfortaderthrombose. Giessen, 1906. 8°.
- KALLENBACH H. — Der Fettgehalt des Blutserums. Giessen, 1906. 8°.
- KAMMER O. — Inversionen bei Permutationen mit Wiederholung. Giessen, 1905. 4°.
- KAUFMANN A. — Zur Behandlung der habituellen Patellar-Luxation. Giessen, 1906. 8°.
- KAYSER F. — Ueber Resorption des Jodoformöls. Giessen, 1906. 8°.
- KELLER A. — Ueber ringförmige Trübungen an der vorderen Linsenfläche nach Contusionsverletzungen des Auges. Giessen, 1906. 8°.
- KLEIN E. — Ueber das Vorkommen von Schweineseuchebakterien und diesen ähnlichen Bakterien in der Nasenhöhle des Schweines. Berlin, 1905. 8°.
- KLOFT H. — Zwei Fälle von Hereditärer Ataxie. Strassburg, 1906. 8°.
- KOBOLD O. — Ein Fall von congenitalem Muskel- und Knochendefekt am Thorax mit Wachstumsstörungen der rechten oberen Extremität. Giessen, 1905. 8°.
- KOCH E. — Die Haftung des Dienstherrn für das Gesinde. Giessen, 1905. 8°.
- KOZAK L. — Der Einfluss der Düngemittel

- auf die Stickstoffumsetzung, mit besonderer Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung des Bodens. Altenburg, 1905. 8°.
- KRANICH J. — Zur Methodik der Bestimmung von Fett und Fettsäuren im Blute. Giessen, 1906. 8°.
- KUHN G. — Eine Beitrag zur Kenntnis vom feineren Bau des Eileiters der Haussäugetiere. Berlin, 1906. 8°.
- LA CROIX v. LANGENHEIM A. — Die chemischen Vorgänge im Eisen-Nickel-Akkumulator. Giessen, 1905. 8°.
- LANGENBACH E. — Die Sauerstoff Chloroformnarkose. Giessen, 1905. 8°.
- LANTELME E. — Beitrag zur Hydrolyse des Natriumphenolats beim Siedepunkt seiner wässrigen Lösungen. Giessen, 1906. 8°.
- LINDENBAUM E. — Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger insbesondere für Zucker zu Oxalsäure durch Salpetersäure. Frankfurt, 1906. 8°.
- LOEBELL A. — Ueber congenitalen Radiusdefekt. Giessen, 1906. 8°.
- MAAS H. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrelationserscheinungen bei den Futterrüben. Bonn, 1903. 8°.
- MAASS F. — Ueber Lumbalanaesthesia beim Hunde. Giessen, 1906. 8°.
- MARTIN M. — Was hat man von der quantitativen Glykogenbestimmung zum Nachweis von Pferdefleisch nach dem Reichsfleischbeschaugesetz vom 1. April 1903 zu halten? Berlin, 1906. 8°.
- MARTIN O. — Beiträge zur Frage der Splenectomie. Giessen, 1905.
- MARX F. — Ueber Agnathie. Giessen, 1905. 8°.
- MÖCKEL P. — Zur Kasuistik den Karbolgangrän. Giessen, 1905. 8°.
- MUELLER A. — Zur Kenntnis einiger Phenotriazole. Giessen, 1905. 8°.
- MÜLLER B. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Pulsionsdivertikel der Speiseröhre. Giessen, 1905. 8°.
- MÜNSTER H. — Die Brauneisenerzlagerstätten des Seen- und Ohmtals am Nordrand des Vogelsgebirges. Berlin, 1905. 8°.
- OPPERMANN T. — Experimentelle Beiträge zur Aetiologie der natürlichen Milzbrandfälle. Berlin, 1905. 8°.
- ORBIG H. — Verwendung elektrolytischer Amalgame zur Reduktion organischer Stoffe. Giessen, 1906. 8°.
- OTTE A. — Klinisch-statistische Beiträge zur Lehre von der Kurzsichtigkeit. Giessen, 1905. 8°.
- PANSCH K. — Ueber Stenose des Isthmus Aortae, mit gleichzeitiger Persistenz des Ductus arteriosus Botalli bei Neugeborenen. Giessen, 1905. 8°.
- PETERS H. — Ueber Jodipin-Resorption. Giessen, 1905. 8°.
- PETSCHERT O. — Untersuchungen über die im Anschluss an die Tracheotomie bei Pferden auftretenden Komplikationen an der Trachea. Stuttgart, 1905. 8°.
- PETTER J. — Kritische Studie zur Entwicklung des Sphygmographen. Giessen, 1906. 8°.
- PIER W. — Zur Kasuistik der angeborenen und erworbenen pathologischen Pigmentierungen des Bulbus. Giessen, 1906. 8°.
- PLOCH F. — Wohnung und Tuberkuloseverbreitung. Giessen, 1906. 8°.
- RAUTHER M. — Beiträge zur Kenntnis von Mermis albicans v. Sieb. mit besonderer Berücksichtigung des Haut-Nerven-Muskelsystems. Jena, 1906. 8°.
- RICHTER J. — Ueber den Einfluss der Körperbewegung auf die Temperatur bei Pferden. Berlin, 1905. 8°.
- RITTER v. TABORA D. — Ueber die Beziehungen zwischen Magensaftsekretion und Darmfäulnis. Naumburg, 1906. 8°.
- ROEPKE P. — Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der Mydriatica beim Pferde. Stuttgart, 1906. 8°.
- RÜCKEL W. — Ueber das Lymphom resp. Lymphadenom der Lider und der Orbita. Halle, 1905. 8°.
- RÜCKER A. — Ueber Hydrolyse von Ammoniumsalzen in siedender wässriger Lösung. Giessen, 1906. 8°.
- SAUER R. — Eine polynomische Veralge-

- meinerung des Fermatschen Satzes. Giessen, 1905. 8°.
- SCHAAD F. — Zur Prognose der Cataracta traumatica. Giessen, 1906. 8°.
- SCHAAF HEIN. — Zur Kenntnis der Kopfanlange der Cysticerken, insbesondere des Cysticercus der Taenia solium. Jena, 1905. 8°.
- SCHAAF HUGO. — Casuistische Mitteilungen über Sinusthrombose. Giessen, 1906. 8°.
- SCHMIDT F. — Immunisierung gegen Schweinepestbazillen mit Autolysaten, Schüttelextrakten und Zerreibungsprodukten dieser Bazillen. Berlin, 1906. 8°.
- SCHMIDT G. — Ueber die Resorption von Methylenblau durch das Darmepithel. Bonn, 1906. 8°.
- SCHMITT A. — Der Frachtzuschlag im Eisenbahnfrachtrecht. Dortmund, 1905. 8°.
- SCHMITZ K. — Die Assimilationsbecken der Giessener Frauenklinik. Giessen, 1906. 8°.
- SCHNEIDER K. — Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch tierische Gewebe. Cassel, 1905. 8°.
- SCHULTE F. — Die Therapie des engen Beckens mit besonderer Berücksichtigung der Kraniotomie. Giessen, 1905. 8°.
- SCHUSTER R. — Ueber einen ungewöhnlichen Fall von Osteomalacie. Giessen, 1905. 8°.
- SCHWEICKERT P. — Beiträge zur intravenösen Injektion von Chloralhydrat beim Pferde. Darmstadt, 1906. 8°.
- SEILER W. — Beiträge zur Kenntnis der Ocellen der Ephemeriden. Jena, 1905. 8°.
- SIMONSEN S. — Zur Prognose und Therapie der Bulbusrupturen. Giessen, 1906. 8°.
- SPANN J. — Das Haemomelasma ilei beim Pferde. München, 1905. 8°.
- SPRINGEFELDT E. O. F. — Ist Griserin ein Heilmittel der Tuberkulose? Berlin, 1906. 8°.
- STOLPE B. — Ueber die mittelst der Agglutination nachweisbaren Beziehungen des Streptococcus equi zu den vom Menschen stammenden Streptokokken. Berlin, s. a. 4°.
- STUTZIN J. — Ueber die typische Pigmentdegeneration der Netzhaut an der Hand von 46 Fällen. Giessen, 1905. 8°.
- TECKLENBORG A. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Giessen, 1906. 8°.
- TITZE C. — Beitrag zur Immunisierung gegen Geflügelcholera, Schweineseuche und Schweinepest mit « Aggressinen » nach Bail und mit Bakterienextrakten nach Conradi und Brieger. Berlin, 1906. 8°.
- TRIER H. — 105 Geburten aus Querlage beobachtet an der Frauenklinik zu Giessen. Giessen, 1905. 8°.
- TRÜMLER F. — Klinische Beobachtungen bei Steisslagen, besonders beim engen Becken. Giessen, 1906. 8°.
- VOIGT W. — Der gegenwärtige Stand der Lehre von der Tabak- und Alkoholamblyopie mit Benutzung des Materials der Giessener Universitäts-Augenklinik. Giessen, 1906. 8°.
- VOSSSCHULTE K. — Ueber einen Fall von Harnleiterplastik. Giessen, 1906. 8°.
- WAGNER E. — Zur diagnostischen Bedeutung der Leukocytose bei akuten Eiterung. Schneidemühl, 1905. 8°.
- WALTHER W. — Beiträge zur Lehre von der Stauungsleber. Giessen, 1905. 8°.
- WERNER A. — Kindersterblichkeit bei engem Becken. Giessen, 1906. 8°.
- WILLMANN L. — Ein Beitrag zur Therapie der ischämischen Kontrakturen und Lähmungen. Giessen, 1905. 8°.
- WOLFF M. — Ueber einen Fall von Kypophysis-Sarkom beim Pferde. Berlin, 1906. 8°.
- ZANEN J. P. — Der heutige Stand der Moorkultur und Moorbesiedelung im Deutschen Reiche dargestellt an der Hand einer kulturtechnisch-ökonomischen Studienreise. Giessen, 1906. 8°.
- ZWEIG A. — Zur Lehre von der persistierenden Pupillar-Membran. Giessen, 1905. 8°.

IV. — KARLSRUHE.

- ALLNER W. — Zur Kenntnis der Bunsenflamme. München, 1905. 8°.
- BRODE J. — Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Halle, 1905. 8°.
- EBERLE F. — Ueber Abkömmlinge des β -Amido-Anthrachinons. Karlsruhe, 1906. 8°.
- FABER G. — Ueber die Zusammengehörigen Konvergenzradialen von Potenzreihen mehrerer Veränderlicher. Leipzig, 1905. 8°.
- HELLPACH W. — Grundgedanken zur Wissenschaftslehre der Psychopathologie. Leipzig, 1906. 8°.
- HERZOG R. O. — Chemisches Geschehen im Organismus. Heidelberg, 1905. 8°.
- KOEHLER G. W. — Die Rohrbruchventile. Konstruktions-Grundrissen, Untersuchungs-Ergebnisse und Anwendungsregeln. Berlin, 1906. 8°.
- KOEHLER E. J. — Ueber einige physikalische Eigenschaften des Sandes und die Methoden zu deren Bestimmung. Nürnberg, 1906. 8°.
- KOENIG J. — Die Oxydation und die Oxyde des Palladiums. Karlsruhe, 1905. 8°.
- LOEB A. — Elektrolytische Untersuchungen mit symmetrischem und unsymmetrischen Wechselstrom. Halle, 1905. 8°.
- MANN S. J. — Zur Kenntnis der Kondensation aromatischer O-Amidoketone. — Ueber Normal-Propyl- u. Isopropylanthranil. Strassburg, 1905. 8°.
- MEUTH H. — Kinetik und Kinetostatik des Schubkurbelgetriebes. 1905. s. 1. 8°.
- PICK W. — Ueber Ferrosilicium. Karlsruhe, 1906. 8°.
- SKITA A. — Synthesen hydroaromatischer Amidocarbonsäureester. Karlsruhe, 1905. 8°.
- SIEFFERT X. — Der deutsche Wald, sein Werden und seine Holzarten. Festrede bei dem feierlichen Akte des Rektorats-Wechsels an der Grossh. Technischen Hochschule „Fridericiana“. Karlsruhe, 1905. 8°.
- SIEVEKING H. — Beiträge zur Theorie der

Elektrischen Entladung in Gasen. Freiburg, 1906. 8°.

- STEINKOPF W. — Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils. Karlsruhe, 1906. 8°.
- WEIS A. — Untersuchungen in der Pyridinreihe. Karlsruhe, 1905. 8°.
- WEYL A. — Messung von Diffusions-Potentialen konzentrierter Chloridlösungen. Leipzig, 1905. 8°.

V. — KIEL.

- ANDRESEN H. — Beschreibung und Theorie eines neuen Apparats zur Registrierung der Vertikal-Intensitäts-Variationen des Erdmagnetismus. Kiel, 1905. 8°.
- BECKER A. — Messungen an Kathodenstrahlen. Leipzig, 1905. 8°.
- BEHREND S. — Ueber einen Fall von zentraler Gliomatose des Rückenmarkes mit Ausgang vom Lendenmark. Kiel, 1904. 8.
- BENGSCHE O. — Ein Fall von diabetischer Gangrän der Grosszehe; Nachweis der Arteriosklerose im Röntgenbild. Kiel, 1905. 8°.
- BIERMANN H. — Ein Fall von akuter gelber Leberatrophy bei 2 1/2 Jahre altem Mädchen. Kiel, 1904. 8°.
- BIRKENHOLZ V. — Zur Casuistik der Spontanfracturen bei Tabes dorsalis. Kiel, 1905. 8°.
- BLOCHMANN E. — Ein Fall von Myxom des linken Vorhofs. Kiel, 1904, 8°.
- BOLLE L. — Casuistischer Beitrag zur operativen Behandlung der Elephantiasis. Kiel, 1905. 8°.
- BRANDES H. — Ueber die radioaktive Emanation der Bodenluft und der Atmosphäre. Kiel, 1905. 8°.
- BRUTZER A. — Querriss des Dünndarms. Kaxeristischer Beitrag zu den subcutanen Verletzungen des Bauches. Kiel, 1905. 8°.
- DANNMEYER F. — Die Oberflächen- und Volumenberechnung für den Lobatschewski'schen Raum mit besonderer Berücksichtigung der Rotationskörper und Polyeder. Göttingen, 1904. 8°.

- DURBELS H. — Ueber den Einfluss der Dunkelheit auf die Ausbildung der Blätter und Ranken einiger Papilionaceen. Kiel, 1904. 8°.
- ERDMANN F. — Ueber Pulsionsdivertikel der Harnblase mit ulcerativen Prozessen. Kiel, 1905. 8°.
- FRAENKEL M. — Ueber Orchitis febrilis. Kiel, 1905. 8°.
- FRIEDRICH O. — Zur Casuistik der Axillar-Aneurysmen und über ihre chirurgische Behandlung. Kiel, 1905. 8°.
- GIESE W. — Ueber Einwirkung von Chlor auf den p-Oxybenzaldehyd. Kiel, 1905. 8°.
- GLÖTTE J. — Ein Fall von multipler Knochenbrüchigkeit. Kiel, 1904. 8°.
- GOLDSCHMITT S. — Ueber einen Fall von Tumor der hinteren Schädelgrube. Lübeck, 1905. 8°.
- GUISCHARD J. — Ein Fall von hysterischer Amblyopie im Kindesalter. Kiel, 1905. 8°.
- HAECKER G. — Bestimmung des Transparenzkoeffizienten des Nebels und der zugehörigen Sichtweite sowie Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Beleuchtungsstärke, Kontrastgrösse und Sehstärke. Kiel, 1905. 8°.
- HAGEDORN E. — Zur Kasuistik des durch Fremdkörper bewirkten Ileus (in einem Fall durch Murphy-Knopf im andern durch Ascaris lumbricoides). Kiel, 1904. 8°.
- HEIM J. — 43 Fälle von Genu valgum adolescentium. Kiel, 1904. 8°.
- HEIMANN H. — Ueber einige neue Apparate zur Bestimmung der Helligkeit auf Arbeitsplätzen. Kiel, 1905. 8°.
- HEINEMANN K. — Weitere Beiträge zur sogenannten Autoplastik nach der Radikaloperation des Carcinoma mammae. Kiel, 1904. 8°.
- HELLER A. — Ueber die Mitwirkung der Medizin am inneren Ausbaue des deutschen Reiches. Kiel, 1905. 8°.
- HILLER E. — Beiträge zur Morphologie der neutrophilen Leukozyten und ihrer klinischen Bedeutung. Kiel, 1905. 8°.
- HOBOM J. — Beiträge zum Studium der Hautreflexe. Kiel, 1904. 8°.
- JAHLSON A. — Ueber einen Fall von Tumor cerebri (im rechten Schläfenlappen). Kiel, 1904. 8°.
- JOHNSON M. — Synthese des α . d- und α . l-Phellandrens. Zur Kenntnis der d- und l-Menthenons. Kiel, 1905. 8°.
- KEIL M. G. — Zur Kasuistik der Darmrupturen durch stumpfe Gewalt. Kiel, 1904. 8°.
- KELBLING G. — Radikaloperationen von Inguinalbrüchen bei Kindern. Kiel, 1904. 8°.
- KEMFER E. — Zur Kasuistik des Stokes-Adams-schen Krankheit. Kiel, 1905. 8°.
- KERSTEN E. — Ein Beitrag zur Lehre von der „Syringomyelie nach Trauma“. Lübeck, 1905.
- KÖHLER H. — Zur Kasuistik der seitlichen Kniegelenks-Luxation. Kiel, 1904. 8°.
- KOLLECKER E. — Ein Fall von Gallensteinileus. Berlin, 1905. 8°.
- LEIMBACH E. — Ueber operative und medikamentöse Behandlung des Morbus Basedowii. Kiel, 1905. 8°.
- MANNEL E. — Ein Fall von Myotonia congenita (Thomsen'sche Krankheit), verbunden mit progressiver Muskeldystrophie. Kiel, 1905. 8°.
- MEYER O. — Beitrag zur Kasuistik der acuten Beckenosteomyelitis. Kiel, 1904. 8°.
- MUENK K. — Condensationen zwischen Oxalester und Methyläthylketon. Kiel, 1905. 8°.
- MÜLLER A. — Beitrag zur Klinik und Pathologie der Stirnhirntumoren. Lübeck, 1905. 8°.
- MULLER W. — Ein Fall von stark ossifizierenden Sarkom-Metastasen nach Sarkom der fibula. Kiel, 1904. 8°.
- OVERDUYN C. — Zur Kasuistik der primären akuten Osteomyelitis der Wirbelsäule. Kiel, 1905. 8°.
- PHILIPPE A. — Ueber ein Fall von Tumor cerebelli. Kiel, 1905. 8°.
- PIPER K. — Fraktura humeri mit Verletzung des Nervus radialis. Kiel, 1905. 8°.

- PLENZ P. G. — Schussverletzungen im Frieden. Kiel, 1905. 8°.
- QUIDDE W. — Ueber Gauss'sche Kreise auf Rotationsflächen. Kiel, 1905. 8°.
- RECHENBERG O. E. — Ein Fall von Luxatio femoris centralis. Berlin, 1904. 8°.
- REICHARD P. — Ueber eine neue Darstellungsweise von Aminoaldehyden und Aminosäuren. Kiel, 1905. 8°.
- RELATIUS H. — Zwei Fälle von Appendicitis bei ungewöhnlicher Lage des Appendix in der Magenengegend. Kiel, 1904. 8°.
- RHS O. — Erfolgreiche Strumektomie bei doppelseitiger Pneumonie. Kiel, 1904. 8°.
- ROSS M. — Beitrag zur Lehre von den schnellenden Fingern. Kiel, 1904. 8°.
- SATTLER H. — Ueber Eisenresorption und Ausscheidung im Darmkanal bei Hunden und Katzen. Kiel, 1904. 8°.
- SCHLAGINTWEIT W. — Ueber einen Fall von intra- und extracranial gelegenen Echinococcus. Leipzig, 1905. 8°.
- SCHERHERR E. — Ueber Eisensplitterverletzungen des Auges. Kiel, 1904. 8°.
- SCHMIDT E. — Ein Fall von Tuberculosis mammae. Lübeck, 1905. 8°.
- SCHNEIDER O. L. — Ueber einen Fall von myelogenem Sarkom der oberen Tibiaepiphyse. Kiel, 1905. 8°.
- SCHÜTT O. — Ueber das Verschwinden der Reaktion bei der Bewegung eines materiellen Punktes auf Rotationsflächen. Kiel, 1905. 8°.
- SCHÜTZE U. — Ein Fall von einseitiger isolierter totaler Oculomotoriusparalyse aufluetischer Basis. Kiel, 1905. 8°.
- SCHWEDENBERG T. — Ueber die Carcinose des Ductus thoracicus. Berlin, 1905. 8°.
- STELLBAUM C. — Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf aromatische α -Diketone und Ketonalkohole. Kiel, 1905. 8°.
- STOCK M. — Ueber einen Fall von Stillischer Krankheit bei einem zweijährigen Knaben. Kiel, 1904. 8°.
- TECKENER R. — Zwei Fälle von Perityphites actinomycotica. Kiel, 1905. 8°.
- TÜRK H. — Zur Kenntnis der Dialdehyde und Ketoaldehyde. Neue Oxydationen mit Ozon. Kiel, 1905. 8°.
- UNGERER O. — Ein Fall von Jacksonscher Epilepsie durch Trauma. Kiel, 1904. 8°.
- WEIST G. — Beiträge zur Cascustik der Myoclonie bei Epileptischen. Kiel, 1905. 8°.
- WILKENS H. — Ein Fall von angeblich nach Trauma entstandener Syringomyelie. Kiel, 1904. 8°.
- WINTER A. — Ueber die logarithmischen Grenzfälle der hypergeometrischen Differentialgleichungen mit zwei endlichen singulären Punkten. Kiel, 1905. 8°.
- WÖLLER F. — Die Bewegung eines Punktes, der von einem festen Zentrum angezogen, von einem andern festen Zentrum abgestossen wird. Kiel, 1905. 8°.
- ZWANZIGER A. — Ein Fall von angeborener perinealer Dislocation des Testikels. Kiel, 1904. 8°.

VI. — KÖNIGSBERG.

- BERGAU W. — Ueber Acetylendicarbonsäure und Tribrombernsteinsäure. Königsberg, 1905. 8°.
- BLOCK W. — Studien über die Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes und der Spannung stromliefernder galvanischen Elemente mit besonderer Berücksichtigung des Daniell-Elementes. Königsberg, 1906. 8°.
- BOEHM H. — Ueber plastische Deckungen des Stumpfes nach Exarticulatio pedis und über Exarticulatio pedis mit dem Zirkelschnitt. Königsberg, 1906. 8°.
- ENGELBRECHT H. — Ueber eine als Pankreascyste aufgefasste Geschwulst der Oberbauchgegend. Königsberg, 1905. 8°.
- GAUER W. — Beitrag zur Kenntnis der Hirntumoren. Königsberg, 1906. 8°.
- GOLDMANN S. — Ueber Dermato- und Polymyositis. Königsberg, 1905. 8°.

- HÄUER B. — Ueber Pfählungsverletzungen des Mastdarms mit gleichzeitiger Eröffnung des Bauchfells. Königsberg, 1906. 8°.
- HEINECKER E. — Zur Frage der Specificität der Haarverletzungen durch scharfe und stumpfe Gewalten. Königsberg, 1906. 8°.
- HOFFMANN W. — Statistik über 3000 Fälle von Conjunctivitis granulosa. Königsberg, 1906. 8°.
- JACOBI J. S. — Ueber Exophthalmus intermittens. Königsberg, 1906. 8°.
- KAHLWEISS P. — Zur Casuistik der Bindehautverwertung. Königsberg, 1905. 8°.
- KARPA P. — Zwei Fälle von angeborenem Dünndarmverschluss. Berlin, 1906. 8°.
- LEWIT W. — Ueber Pankreasnekrose durch experimentelle Ischämie. Königsberg, 1906. 8°.
- LINCK E. — Die Hirschsprung'sche Krankheit bei Erwachsenen. Königsberg, 1906. 8°.
- LIPSCHITZ A. — Ueber den Einfluss der Hautpflege des Milchviehs sowie über die Einwirkung einiger Mineralstoffbeigaben zum Kraftfutter auf Milchergiebigkeit und Beschaffenheit der Milch. Königsberg, 1906. 8°.
- LÖSENER W. — Ueber Trinkwasser und Wasserversorgungsanlagen. Königsberg, 1905. 8°.
- MANGOLD L. — Ueber totalen Defect der Harnblase und Prostata durch Tuberkulose. Danzig, 1906. 8°.
- MÜLLER J. — Korsakow'scher Symptomencomplex bei Tabes. Königsberg, 1906. 8°.
- MULZER P. — Ueber das Vorkommen von Spirochaeten bei syphilitischen und anderen Krankheitsprodukten. Königsberg, 1905. 8°.
- NANNES G. — Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure und über die Hygroskopicität einiger typischen Bodenarten aus Skaraborgs Län. Königsberg, 1906. 8°.
- NIESZYTKA L. — Ueber die isolierte Fraktur des Tuberculum majus humeri. Leipzig, 1906. 8°.
- PANN G. — Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung wässriger Sulfat, Nitrat und Karbonatlösungen (zwischen 10° und 20° C). Königsberg, 1906. 8°.
- PIETSCH K. — Die moderne Narkose. Königsberg, 1905. 8°.
- RAAMOT F. — Beitrag zur Bakterienflora des Edamer-Käses. Dorpat, 1906. 8°.
- ROMM M. — Ein Fall von Atlasluxation mit Abbruch des Zahnfortsatzes des Epistropheus. Tübingen, 1905. 8°.
- SCHLOMANN G. — Ueber paraureterale Lymphcysten. Königsberg, 1905. 8°.
- SCHROETER E. — Beiträge zur Rachistovainisierung. Königsberg, 1906. 8°.
- SCHULTZE F. — Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Salicylsäure in alkalischer Lösung. Königsberg, 1905. 8°.
- SCHÜTZE O. — Ueber die Resultate der Winkelmann'schen Hydrocelenoperation. Königsberg, 1906. 8°.
- SIMON E. — Ueber die Blutungen aus den oberen Luftwegen. Königsberg, 1906. 8°.
- SMALAKIES A. — Zur Kenntnis der Tränkwasserverhältnisse ostpreussischer Güter. Königsberg, 1906. 8°.
- STEIN L. — Ueber Polioencephalitis superior acuta und Polioencephalomyelitis. Königsberg, 1906. 8°.
- THIENEMANN J. — Untersuchungen über Taenia tenuicollis Rud, mit Berücksichtigung der übrigen Musteliden-Taenien. Berlin, 1906. 8°.
- UNTERBERGER F. — Ueber operative Verletzungen des Ductus thoracicus. Tübingen, 1905. 8°.
- WEISSBREM W. — Zur Kenntnis der Cataracta complicata. Königsberg, 1906. 8°.
- ZADE H. — Ueber postoperativen arterio-mesenterialen Darmverschluss an der Duodeno-Jejunalgrenze und seinen Zusammenhang mit akuter Magendilatation. Tübingen, 1905. 8°.
- VII. — STRASSBURG.
- ADAM E. — Ueber die Amputation des schwangeren uterus bei Myom. Strassburg, 1904. 8°.

- BAER A. — Ueber gleichzeitige elektrische Reizung zweier Grosshirnstellen am ungehemmten Hunde. Altenburg, 1905. 8°.
- BARTELMÉ A. — Erfahrungen über Stich- und Schuss-verletzungen des Thorax in der Strassburger chirurgischen Universitätsklinik. Strassburg, 1905. 8°.
- BLACK T. P. — Ueber den Widerstand von Spulen für schnelle elektrische Schwingungen. Strassburg, 1905. 8°.
- BOSIETTER A. — Zur Kasuistik der Missbildungen des weiblichen Genitalien. Strassburg, 1904. 8°.
- BRADSHAW J. W. — Ueber die Flächen-dichtigkeit der Elektrizität auf unendlich langen Cylindern. Strassburg, 1904. 8°.
- COMBIE H. M°. — Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigten Para-Disubstituierten Benzolderivaten. Strassburg, 1905. 8°.
- CONRATH J. — Ueber den therapeutischen Wert des Urotropins mit besonderer Berücksichtigung der Nephritis bei Scharlach und andern Infektionskrankheiten. Strassburg, 1904. 8°.
- CORDIER J. — Ueber eine Gruppe von 96 Collineationen und Correlationen. Strassburg, 1905. 8°.
- DEJONG J. — Vergleichende Bestimmungen des Keimgehalts des Wassers. Strassburg, 1904. 8°.
- EISENZIMMER J. — Ueber Darmblutungen nach Brucheinklemmung. Strassburg, 1905. 8°.
- FALK K. G. — Einige Kondensationen des Phtalaldehyds. Strassburg, 1905. 8°.
- FEDER E. — Beiträge zur Kenntnis der Basicität der Alkaloide, geprüft an ihrer Wirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge. Strassburg, 1904. 8°.
- FEUSTEL R. — Ueber Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen. Leipzig, 1903. 8°.
- FRIEDMANN E. — Ueber die Konstitution der Merkaptursäuren. Strassburg, 1905. 8°.
- GAEHTGENS W. — Der Einfluss hoher Temperaturen auf den Schmelzpunkt der Nährgelatine. Strassburg, 1904. 8°.
- GEISSEN A. — Ueber die Dielektrizitätskonstante isolierter Metallpulver und deren Verhalten im magnetischen Wechselfeld. Strassburg, 1905. 8°.
- GLASER L. — Ueber Ovariectomie in der Geburt. Strassburg, 1904. 8°.
- HAMMANN A. L. — Ueber Acrodermatitis. Strassburg, 1905. 8°.
- HARTMANN J. — Zur Kasuistik der Extrauterin gravidität. Strassburg, 1904. 8°.
- HASSMANN W. — Ueber die Erfolge der Operationen bei Cataracta congenita. Strassburg, 1904. 8°.
- HAUTHAL E. — Beiträge zur Geologie der argentinischen Provinz Buenos Aires. Gotha, 1904. 8°.
- HENNICO F. — Ueber neuere beckenerweiternde Operationen. Strassburg, 1905. 8°.
- HILLE W. — Ueber arysulfonierte Säureamide, Nitrile und Thioamide. Strassburg, 1904. 8°.
- HOPPE H. — Ueber metallische Fremdkörper in Kehlkopf und Speiseröhre diagnostiziert und lokalisiert durch Röntgenstrahlen. Strassburg, 1905. 8°.
- JOCKERS H. — Untersuchungen über die Veränderungen der Decidua basalis bei manuell gelösten Placenten. Strassburg, 1905. 8°.
- KIPPELS K. — Involutionische Regelscharen zweiter und Raumkurven dritter und vierter Ordnung im geschart involutorischen Raum. Strassburg, 1904. 8°.
- KIRSCHNER M. — Syringomyelie und Tabes dorsalis. Strassburg, 1904. 8°.
- KLEINSCHMIDT E. — Untersuchungen über einige Fragen, die mit der drahtlosen Telegraphie in Zusammenhang stehen. Strassburg, 1904. 8°.
- KOCH H. — Ueber das Wesen, Vorkommen und die klinische Bedeutung der weissen Infarkte und der Placenta marginata. Strassburg, 1904. 8°.
- KRAFT O. — Ein Fall von Endothelion der Ohrmuschel. Strassburg, 1904. 8°.
- LAGRÈZE L. — Ueber habituellen Ikterus gravis Neugeborener. Strassburg, 1904. 8°.

- LEVI S. — Über den Erfolg von 105 eitrigen Adnexoperationen ausgeführt in der Kaiserlichen Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg i. E, aus den Jahren 1901-1904. Strassburg, 1904. 8°.
- LEOPOLD R. — Ueber Isophthalaldehyd und einige seiner Condensationsprodukte. Strassburg, 1905. 8°.
- LOTMAR F. — Zur Kenntnis der Albumosen des krystallisierten Serumalbumins. Strassburg, 1904. 8°.
- MIECK L. — Ueber die Osteome der Kieferhöhle. Strassburg, 1905. 8°.
- MÖLLER J. — Ueber Vorkommen und Bedeutung der hämorrhagischen Erosionen des Magens. Strassburg, 1905. 8°.
- MOLLWEIDE K. — Ueber Mortalität nach geburtshilflichen Operationen der Shassburger geburtshilflichen Poliklinik in den Jahren 1894-1903. Strassburg, 1904. 8°.
- MORIAN C. — Beitrag zur Kenntnis der Pankreas-Entzündungen und Fettnekrose. Darmstadt, 1904. 8°.
- MÜLLER G. — Ueber die Bildung von Aminosäuren aus den Amidn ungesättigter Säuren. Sauren, 1905. 8°.
- MÜLLER R. — Beiträge zur Kenntnis des Diphenyldiacetyls. München, 1904. 8°.
- MUNIER L. — Zur Histologie der Kehlkopfpolypen. Strassburg, 1905. 8°.
- OEHLER A. — Zur Diagnostik der Hirntumoren. Strassburg, 1905. 8°.
- PANAYEFF J. v. — Beitrag zur Kenntnis in Dilaetone. Heidelberg, 1905. 8°.
- PIEL C. — Ueber die Kegelschnitte, welche durch drei Punkte und zwei Tangenten oder durch zwei Punkte und drei Tangenten bestimmt sind, und die Kegelschnittssysteme. Strassburg, 1906. 8°.
- REMPF G. — Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke. Leipzig, 1905. 8°.
- RIECKER E. — Ueber einen Fall von Solitär-tuberkel in der Hirnschenklhaube. Strassburg, 1904. 8°.
- ROSE E. — Die Axiome der projektiven Geometrie linearer Mannigfaltigkeiten. Strassburg, 1905. 8°.
- SCELLENS W. — Ueber das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen. Strassburg. 1905. 8°.
- SCHINDLER H. — Ueber tabische Augenstörungen. Strassburg, 1905. 8°.
- SCHMALHOLZ A. — Zur Frage der Behandlung der Abortes (auf Grund einer Zusammenstellung von 649 Fällen der Strassburger Universitäts-Frauenklinik u. Poliklinik. Strassburg, 1905. 8°.
- SCHNEIDER P. — Ovariectomie während der Schwangerschaft. Strassburg, 1904. 8°.
- SCHOEPFER L. — Ueber Drehung der Frucht durch innere und äussere Handgriffe nach der Methode Fehling. Strassburg, 1905. 8°.
- SCHÖNEBECK J. — Beiträge zur Kenntnis der Halsrippen. Strassburg, 1905. 8°.
- SCHRUMPF P. — Ueber die als Protozoen beschriebenen Zelleinschlüsse bei Variola. Berlin, 1905. 8°.
- SIESEL P. — Ueber wiederholte Geburten derselben Frau in bezug auf Gewichts- und Längenverhältnisse der Kinder und in bezug auf die Geburtsdauer. Strassburg, 1905. 8°.
- SITTLER P. — Die Sterilisation elastischer Katheter. Jena, 1905. 8°.
- SPIEGELBERG E. — Ein Fall von Chorioepithelioma malignum. Strassburg, 1905. 8°.
- STADLIN W. — Ueber die Kondensation von Salicylaldehyd und Furfural mit Hippursäure. Zürich, 1904. 8°.
- STOLTE K. — Ueber das Schicksal der Monaminosäuren im Tierkörper nach Einführung in die Blutbahn. Braunschweig, 1904. 8°.
- STOOP F. C. — Ueber die Synthese des Serins, des Cysteins und des Cystins. Utrecht, s. a. 8°.
- STRAUSS H. — Ueber Koinzidenz von Masern und Diphtherie. Strassburg, 1905. 8°.
- S'ZAMEITAT A. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Itacon- und Tereconsäure. Strassburg, 1904. 8°.
- TRIMBACH R. — Ueber die Veränderungen

- des Blutes bei Syphilis in behandeltem und unbehandeltem Zustande. S. Ludwig, 1905. 8°.
- VOGDT K. — Ueber einige Kondensationsprodukte des Terephthalaldehyds und ihr Verhalten bei der Reduktion. Strassburg, 1904. 8°.
- WALLERSTEIN J. — Ueber die Fistula urethrae penis congenita vera. Strassburg, 1904. 8°.
- WALTER M. — Die gleichseitige Hyperbel. Strassburg, 1904. 8°.
- WEHRUNG G. — Beitrag zur Lehre von der Korsakoff'schen Psychose mit besonderer Berücksichtigung der pathologischen Anatomie. Berlin, 1905. 8°.
- WERN P. — Ueber Komplikationen von intrathoracischen Strumen. Strassburg, 1905. 8°.
- WIRTZ K. — Ueber Toleranz des Auges gegen eingedrungene Fremdkörper. Strassburg, 1904. 8°.
- WOLF A. — Ueber die an der medizinischen Universitäts-Klinik zu Strassburg behandelten Oesophaguserkrankungen (1888 bei Febr. 1905). Strassburg, 1905. 8°.
- VIII. — UPSALA.
- BODMAN C. — Om isomorfi mellan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna. Upsala, 1906. 8°.
- CELANDER H. — Om övergången av $d > d$ i forniländskan och fornorskan. Lund, 1906. 8°.
- HELLSING G. — Om α -aminonitriler α -aminotiamider samt ur de senare härleda glyaxadin-och trianzolderivat. Upsala, 1905. 8°.
- HOLMBERG O. — Om framställning af ren neodymoxid och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta jordarter. Upsala, 1906. 8°.
- MATTSON R. — Contributions à la theorie des fonctions entières. Upsal, 1905. 8°.
- PLEIJEL H. — Beräkning af mostånd och självinduktion hos ledare omgifna med metallmantel. Stockholm, 1906. 8°.
- ROSANDER H. A. — Studier öfver Bladmossornas organisation. Mössa, vaginula och sporogon. Upsala, 1906. 8°.
- SYLVEN N. — Om de svenska dikotyledonernas första förstärkningsstadium eller utveckling från frö till blomning. Upsala, 1906. 4°.
- WAHLGREN E. — Apterygoten aus Aegypten und dem Sudan nebst Bemerkungen zur Verbreitung und Systemetik der Collembolen. Upsala, 1906. 8°.
- WALLÉN A. — Régime hydrologique du Dalelf. Upsala, 1906. 8°.
- WITTE — Till de svenska alfaarväxternas ekologi. Upsala, 1906. 8°.
- IX. — WÜRZBURG.
- BENNIGSON F. — Beiträge zur Kenntnis der Hydroxylaminderivate. Berlin, 1905. 8°.
- BOVERI T. — Die Organismen als historische Wesen. Würzburg, 1906. 8°.
- EMMERT B. — I. Das Verhalten des Succinimids bei der elektrolytischen Reduktion. — II. Ueber die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Würzburg, 1905. 8°.
- HERWEG A. J. — Beiträge zur Kenntnis der Jonisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Würzburg, 1905. 8°.
- HESSEL A. — Klimatologie Würzburgs in ihrer Entwicklung. Würzburg, 1906. 8°.
- KIESER A. J. — Beiträge zur Kenntnis des Siliciums. Würzburg, 1905. 8°.
- ROTHSCHILD J. — I. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf, 1,5 Dichlor. 2,4 Dinisobenzol. — II. Ueber den Einfluss von Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanabkömmlinge. Würzburg, 1906. 8°.
- SCHMID K. — Die Entstehung des Alleghe-Sees in den Dolomiten. Kempten, 1906. 8°.
- STERN H. — Ueber Diaminobernsteinsäureäthylester. Würzburg, 1905. 8°.
- TAYLOR C. O. — Ueber das Verstehen von Worten und Sätzen. Leipzig, 1905. 8°.
- WASSMUTH O. — Zur Kenntnis des Pyrolidons, Würzburg, 1906. 8°.
- ZAHN C. — Ueber die Thioderivate aromatischer Aldehyde und ihre Entschwefelungsprodukte. Würzburg, 1906. 8°.

